

(Translation)

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

J1017 U.S. PTO
09/997467
11/28/01

This is to certify that the annexed is a true copy of
the following application as filed with this Office.

E79.
5/21/02
#2

Date of Application: March 18, 2000

Application Number: Japanese Patent Application
No. 2000-121767

Applicant(s): SUZUKI LATEX INDUSTRY CO., LTD.

November 16, 2001

Commissioner,
Patent Office

Kozo OIKAWA (seal)

Certificate No. 2001-3100867

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月18日

#2

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-121767

出 願 人

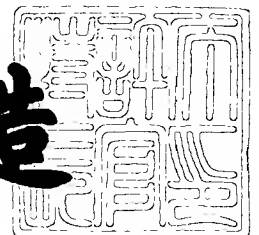
Applicant(s):

株式会社鈴木ラテックス

2001年11月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3100867

【書類名】 特許願

【整理番号】 NA-LA-K002

【提出日】 平成12年 3月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県四街道市美しが丘 2 - 8 - 7

 【氏名】 小出 一雄

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県佐倉市染井野 5 - 1 4 - 1 1

 【氏名】 鈴木 孝之

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市海神 5 - 1 - 1 2

 【氏名】 鈴木 孝尚

【特許出願人】

 【識別番号】 592003946

 【住所又は居所】 千葉県船橋市海神 5 - 1 - 1 2

 【氏名又は名称】 株式会社鈴木ラテックス

 【代表者】 鈴木 孝之

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 平成11年特許願第149718号

 【出願日】 平成11年 5月28日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 078674

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非粘着性ラテックス製品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カルボキシル基封鎖剤を配合したことを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 2】 カルボキシル化ラテックス製品またはカルボキシル基封鎖剤を配合したカルボキシル化ラテックス製品の片面または両面にカルボキシル基封鎖剤処理層を有することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 3】 カルボキシル化ラテックスが NBR、SBR、CR または MB R であることを特徴とする請求項 1 及び請求項 2 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 4】 カルボキシル化ラテックスにアルミン酸塩または水酸化アルミニウム・ゲルを添加し、架橋したことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 記載のノン・サルファー耐久性非粘着カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 5】 ラテックス製品が浸漬製品であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 6】 浸漬製品が指サック、手袋、風船またはコンドームであることを特徴とする請求項 5 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 7】 カルボキシル基封鎖剤が三価以上の金属元素架橋剤であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 8】 三価以上の金属元素架橋剤がアルミニウム、チタニウム、又はジルコニウム化合物であることを特徴とする請求項 7 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 9】 カルボキシル基封鎖剤がカルボキシル化ラテックスのカルボキシル基の有機架橋剤であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 10】 カルボキシル基有機架橋剤がアジリジン系化合物；エポキシ系化合物；ブロックダイソシアネート；オキサゾリン系化合物；カルボジイミド系

化合物；メラミンホルムアルデヒド樹脂；尿素ホルムアルデヒド樹脂；イソシアネート；フェノールホルムアルデヒド樹脂；グリコール、ポリオール類；ジアミン、ポリアミン類；ヘキサメトキシメチルメラミン類；メチロールアクリルアミド類；であることを特徴とする請求項 9 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 1 1】 カルボキシル基封鎖剤が、グリオキザール、ポリアミド化合物、ポリアミドポリ尿素化合物、ポリアミンポリ尿素化合物、ポリアミドアミンポリ尿素化合物、ポリアミドポリ尿素グリオキザール反応生成物、ポリアミドアミン化合物、ポリアミドアミンエピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドアミンホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンエピハロリドリン縮合反応生成物、ポリアミンホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドアミンポリ尿素エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドアミンポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 1 2】 カルボキシル基封鎖剤が単官能アミン類、単官能エポキシ化合物、単官能性イソシアネート、単官能ブロックドイソシアネートであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 1 3】 カルボキシル基封鎖剤が、サイズ剤であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 1 4】 カルボキシル基封鎖剤が、非粘着性界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

【請求項 1 5】 請求項 7 ないし請求項 1 4 記載の一種または二種以上のカルボキシル基封鎖剤溶液にラテックス製品の片面または両面を接触せしめ、該カルボキシル基封鎖剤をラテックス表面に結合せしめることを特徴とする請求項 1 ない

し請求項 1 4 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品の製造方法。

【請求項 1 6】 請求項 7 ないし請求項 1 4 記載の一種または二種以上のカルボキシル基封鎖剤を混合・溶解した一価または二価のカルボキシル化ラテックス用外部凝固剤液を使用することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス製品の製造方法。

【請求項 1 7】 浸漬型に予め請求項 7 ないし請求項 1 4 記載の一種又は二種以上のカルボキシル基封鎖剤を浸漬付着した後、更に一価または二価の外部凝固剤を浸漬付着し、しかる後、ラテックス中に浸漬することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス浸漬製品の製造方法。

【請求項 1 8】 浸漬型に請求項 7 ないし請求項 1 4 記載の一種または二種以上のカルボキシル基封鎖剤を浸漬付着した後ラテックス液に浸漬してラテックス膜を形成し、更に一価又は二価の外部凝固液に浸漬し、しかる後、カルボキシル化ラテックス液中に再度浸漬することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス浸漬製品の製造方法。

【請求項 1 9】 浸漬型を請求項 7 ないし請求項 1 4 記載の一種または二種以上のカルボキシル基封鎖剤及び該封鎖剤に安定なラテックス混合液に浸漬してラテックス膜を形成し、更に一価又は二価の外部凝固液に浸漬し、しかる後、カルボキシル化ラテックス液中に再度浸漬することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス浸漬製品の製造方法。

【請求項 2 0】 浸漬型を請求項 7 ないし請求項 1 4 記載の一種または二種以上の水またはアルコール難溶性または不溶性カルボキシル基封鎖剤微細粉体を担体とした一価または二価のカルボキシル化ラテックス用懸濁凝固液に浸漬し、しかる後カルボキシル化ラテックス液に浸漬することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス製品の製造方法。

【請求項 2 1】 請求項 6 記載の指サックが浸漬型から離型前に機械的に口元から巻き上げられた形状であることを特徴とする非粘着性指サック。

【請求項 2 2】 指サックが口巻きを有することを特徴とする請求項 6 または請求項 2 1 記載の非粘着性指サック。

【請求項 2 3】 浸漬の際、上部に粘着部分を設け、しかる後巻き上げることを

特徴とする請求項 2 2 記載の非粘着性指サックの製造方法。

【請求項 2 4】 口巻きを設けた後、外側表面をカルボキシル基封鎖剤で処理をすることを特徴とする請求項 6 または請求項 2 1 記載の非粘着性指サックの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】

本発明は、新規な非粘着性カルボキシル化ラテックス製品及び該製品の新規な製造方法に関する。また、本発明は、ノン・サルファーで着用時の耐久性の高いラテックス製品を提供する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

カルボキシル化ラテックス製品、たとえば風船、手袋、指サック、コンドームなどの浸漬製品、ゴム糸、ゴム管などの押出し製品、気球、玩具などの注型製品、ゴム・シート、ホース、引布などの全ゴム製品やゴム表面を有する製品は製品の表面が粘着性を有する場合が多く、製品の加工性を損なったり、不良品を生じたりする。さらには、望ましい製品形状を有する製品を製造できない等の欠点を有する。

従来、かかる欠点を克服するために、粘着防止剤が使用されているが、粘着防止剤としては一般には粉末状のものが使用されており、打ち粉（パウダー）と称されている。打ち粉としては、例えば、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、ホワイト・カーボン、コーンスターチなどが一般的である。

【0 0 0 3】

しかし、打ち粉はラテックス製品の接触するものに転移し、その製品が精密機器分野に属する場合には、様々なトラブルの原因となる。また、ラテックス製品の外観を損なう。更に、1999年7月には、医療用ゴム手袋について、FDAの規制がだされ、合成ゴム製医療用手袋については手袋一枚あたり120mg以下にパウダー量をコントロールしなければならないことになった。一方においては、天然ゴム医療用手袋については、蛋白質に由来するラテックス・アレルギー

防止のために、手袋一枚あたり、溶出蛋白質量 $1200\mu\text{g}$ の規制値が出され、天然ゴム手袋から合成ゴム手袋への移行が予想される。このように、合成ゴム製品の非粘着性化はこの分野において重要な技術課題である。

【0004】

打ち粉以外の粘着性防止法として一般的な方法は、後塩素化処理によるハロゲン化法である。たとえば U. S. 特許 3, 411, 982 および 3, 740, 262 は、ハロゲン化がゴム手袋表面を滑りやすくすることを開示している。U. S. 特許 4, 304, 008 は、ハロゲン化が打ち粉の代りにゴム製品の着用を容易にすることを開示している。U. S. 特許 3, 740, 262 は、打ち粉を付けない外表面と、打ち粉を付けた内表面を提供するために手袋をハロゲン化することを開示している。

ハロゲン化は、製品表面に薄いハロゲン化ゴムの層をつくり、粘着性とブルーミングを防止する方法で、現在かなり広く行われており、打ち粉なしのクリーンな表面を持つゴム製品を提供する。しかし、ハロゲン化度が過ぎると、変色したり、表面が脆化して亀裂が入ったり、耐熱性が低下したりする。また、接触した金属を腐食する心配もある。更に何よりも、環境上好ましくないと使用を躊躇するユーザーが多い。

U. S. 特許 4304, 008 は、内層は天然ゴム、外層はハロゲン耐性シリコンからなる外科医用手袋を開示しており、内層はハロゲン化して、非粘着性にしている。

塩素化の欠点は、U. S. 特許 5, 284, 607 が認めており、本特許は酸可溶性打ち粉を使用して医療用手袋を成形した後、硝酸のような酸で処理して酸可溶性打ち粉を溶解し、その後漂白剤で塩素化している。

【0005】

粉体または粒状構造をもつ物質を使用するゴム製品の製造方法にも様々な改良が見られる。

U. S. 特許 4, 070, 713 は、外層と内層からなる二層の弾性物質からなる医療用手袋を開示しており、その内層には酸化亜鉛、酸化チタン等の粒状物質を強固に埋め込み、しかも皮膚に接する内面には粒子を部分的に露出させてい

る。

U. S. 特許 4, 1 4 3, 1 0 9 は、上記特許の製造方法を開示している。

U. S. 特許 5, 1 3 8, 7 1 9 は、打ち粉なし手袋、指サックまたはその類似物を、ラテックス及びマイクロカプセルから作る方法を開示している。マイクロカプセルは、その濃度が製品の外表面から内表面に向かって濃度勾配が増加するようにラテックス中に分散、配置される。内側面のマイクロカプセル濃度が高いので、滑り性が良好で、打ち粉なしでも着用が容易である。

U. S. 特許 5, 8 8 1, 3 8 6 は、ポリ塩化ビニルとポリエステルポリウレタンからなる二層の手袋を開示し、内側のポリエステルポリウレタン層に 1 ～ 7 5 ミクロンの粒状物質を加えている。

特開平 1 1 - 1 2 8 2 3 は、ポリ塩化ビニリジンペーストゾルから製造したクリーンルーム作業手袋について、0. 1 ～ 1. 5 μ m の粉末を含有した内面処理剤に浸漬して乾燥し、発塵性の少ない作業用手袋を製造する技術を開示している。

特開平 1 1 - 6 1 5 2 7 は、手袋本体に含まれる凝固剤により凝固しない合成ゴムラテックス及び有機充填剤を含む水性分散液に浸漬して滑性樹脂層を設けた着脱性に優れたゴム製手袋を開示している。

特表平 9 - 5 0 1 9 8 3 は、水に分散するシリコーン変成分散粉末組成物及びその製造方法を開示しており、ブロッキング防止剤として使用できる旨の記載がある。

【 0 0 0 6 】

近年において、ラテックス製品の表面に各種の物質をコートした製品が開発されるようになった。

U. S. 特許 4, 3 1 0, 9 2 8 は、油脂または親油性物質を凝固液に分散し、天然ゴム表面にコートすることによって打ち粉なしの外科医用手袋を提供するが、油脂または親油性物質が分離しないように、界面活性剤を凝固液に添加している。

U. S. 特許 5, 7 8 0, 1 1 2 及び 5, 9 7 4, 5 8 9 は、次亜塩素酸塩を酸性にして発生する塩素により、高密度直鎖状 hidrocarbon 高分子、特にポ

リエチレンを天然ゴム表面に接着する方法を開示しており、このようにして処理したラテックス製品は、打ち粉なしで非粘着性である。

特表平 1 1 - 5 0 7 0 8 5 は、ゴム物品の表面に強固に接着し、かつ結合したゴム表面から分離することなく伸長することが出来る可撓性コポリマー・コーティングを開示しており、浸漬型からの剥ぎ取り性及び乾式及び湿式着用性を考慮して、反応性低表面エネルギー・モノマー、好ましくはシリコンオリゴマーと、アクリル酸アルキルと反応性硬質モノマーとのエマルジョン系コポリマーを開示している。

【 0 0 0 7 】

ゴム表面に親水性のハイドロゲル形成ポリマーをコートし、そのポリマー層をキュアーして打ち粉なしの手袋を製造する方法については多数の開示がある。U. S. 特許 3, 3 2 6, 7 4 2, 3, 5 8 5 1 0 3, 3, 6 0 7, 4 7 3, 3, 7 4 5, 0 4 2, 3, 9 0 1, 7 5 5, 3, 9 2 5, 1 3 8, 3, 9 3 0, 0 7 6, 3, 9 4 0, 5 3 3, 3, 9 6 6, 5 3 0, 4, 0 2 4, 3 1 7, 4, 1 1 0, 4 9 5, 4, 1 2 5, 4 7 7, がその例である。

更に、U. S. 特許 4, 4 9 9, 1 5 4 は、浸漬型を天然ゴム・ラテックス中に浸漬し、製品を熱水中で浸出し、製品を稀薄な酸で含浸し、その表面を水またはアルカリ水溶液で中和し、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメタクリル酸または2-エチルヘキシルアクリレートとの共重合体等の親水性ハイドロゲル形成性ポリマーとその架橋剤液に浸漬し、そのコート層をゴムに固定するために加熱し、ゴムを加硫し、製品を型から剥離し、界面活性剤を含有するシリコンを塗布し、加熱することによって、タルク・フリーの製品を製造する方法を開示している。また、この方法は、この発明のハイドロゲルポリマーのコート層を架橋し、架橋後、長鎖脂肪族アミンなどのカチオン性界面活性剤で処理すると、湿った手に対する滑り性が改善されることを開示している。また、酸処理後に、アルミニウム塩でゴム表面を含浸すると良いことも開示している。この方法では、打ち粉なしのゴム製品は生産できるが、含まれる工程の数が多く、製造コストを不当に高くするし、シリコンの汚染を嫌う製品にはこの方法を採用することはできない。

U. S. 特許 4, 5 7 5, 4 7 6 は、特定の 2-オキシエチルメタクリレート系ハイドロゲル・ポリマーのコート層が乾いた手に対する優れた滑り性を有することを開示する。また、前記ハイドロゲル・コート層を界面活性剤、特にカチオン界面活性剤と長鎖脂肪族アミンで処理すると、皮膚に接する面の湿った手に対する滑り性が改善される。更に、シリコーンを含有する界面活性剤で処理すると、ハイドロゲルでコートしていない面の粘着性が著しく改善される。

U. S. 特許 5, 6 8 8, 8 5 5 は、固体表面の親水性が水分の存在下で表面に潤滑性を与えるとして、ハイドロゲルを形成する高分子成分と該成分と相溶性の低い水可溶性高分子成分を 1 つの溶媒に溶解してゴム製品の表面にコートし、その溶媒を蒸発することによって 2 成分を相分離させることによって、コート層内に親水性の濃度勾配を自動的に生ぜしめている。

特開平 1 1 - 2 6 9 7 0 8 は、ゴムまたは樹脂の基体層を備えた手袋の内表面に、コラーゲンを含むゴムまたは樹脂の潤滑層を積層した手袋を開示している。

ゴム表面のコーティング法の欠点は、ゴムを伸長したときに層間剥離を起こすことである。

U. S. 特許 4, 4 9 9, 1 5 4 は、ゴム表面に酸を下塗りして、コート層の接着を補強している。

WO 9 3 / 0 6 9 9 6 - A 1 は、特定のエーテル基及びエステル基の繰り返し構造を持つポリマーをコート層に使用することを提案している。

U. S. 特許 4, 5 4 8, 8 4 4 は、酸処理によるゴム層とハイドロゲル層の接着改善法を開示すると共に、アルミニウムカチオンまたは 3 価以上のカチオンをハイドロゲルポリマーのコーティング前に下塗りするか、ハイドロゲルポリマーに添加すると、ゴム層とハイドロゲルポリマー層の接着が改善されることを示している。この原因は、ハイドロゲルポリマーの水酸基またはカルボキシル基とゴムラテックス中の蛋白質が結合したためであろうと推定している。

【 0 0 0 8 】

特開平 6 - 7 0 9 4 2 は、天然ゴムから形成される第 1 層と、天然ゴム、ポリウレタン、ポリ（アクリルアミド／アクリル酸）及びポリエチレンオキシドの第 2 層、及びアクリル・コポリマー及びフルオロカーボンテロマー樹脂からなる第

3層からなる多層製品を開示しており、本製品は、打ち粉なしで湿式、乾式で着用可能であるとしている。

特開平 1 0 - 9 5 8 6 7 は、エラストマー製品の着用者側表面に第 1 の成分と第 2 の成分とからなる潤滑性組成物をコートし、パウダーなしの医療用手袋等を製造する。ここで、第 1 の組成物は、アセチレンジオールと有機変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、及びカチオン性界面活性剤から選ばれた少なくとも一つの化合物からなり、第 2 の組成物が、カチオン性界面活性剤と、有機変性シリコーン、アミノ変性シリコーン及びアセチレンジオールからなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物である。

特公平 7 - 4 4 0 5 は、変性ポリシロキサンで表面処理する技術を開示している。

【 0 0 0 9 】

打ち粉を含有しないゴム製品の製造方法として、凝固液中に硝酸カルシウムなどの二価の凝固剤金属塩と該金属塩に安定な、または水溶性界面活性剤、好ましくはノニオン性界面活性剤を添加して安定化したラテックスまたは樹脂ポリマーを共存せしめ、該凝固剤をコートした型をラテックス中に浸漬してゴム製品の片側をコートする方法がある。本方法は、ゴム製品を本質的に非粘着性にするものではないが、かかる凝固剤組成物に第三の成分として剥離又は粘着防止剤を添加すると、ゴム製品を非粘着性にすることができる。

K a v a l i r 等の U . S . 特許 3 , 2 8 6 , 0 1 1 及び 3 , 4 1 1 , 9 8 2 は、係る技術を開示している。しかし、この特許では、剥離剤として打ち粉を採用しているため、製品をパウダー・フリーにすることはできない。なお、本特許においては、ラテックスの凝固剤として、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の多価金属塩が使用できるとしている。

前記 U . S . 特許 4 , 3 1 0 , 9 2 8 は、硝酸カルシウム等の凝固剤液に親油性物質を分散し、係る凝固剤を使用して浸漬型から剥離可能な外科医用手袋を製造する技術を開示している。

特表平 1 0 - 5 0 8 8 9 9 は、凝固剤にアクリル系エマルジョン共重合体被覆組成物を添加すると共に、更にシリコーン・エマルジョンを添加することによっ

て、打ち粉を含まないゴム製品を製造する方法を開示している。上記コーティング組成物は、反応性シリコーン・アクリレートとアルキル・アクリレートとハードモノマーの共重合によって製造されるが、かかる組成物は公知物質であって、シリコーン・エマルジョンを組成物に添加することによって初めて剥離が容易になり、手袋は優れた乾式着用性、および湿式着用性を示すようになることを明示している。

E P 特許 6 4 0, 6 2 3 は、塩安定なポリクロロプレンまたはポリウレタンと二価の金属塩からなる天然ゴム用凝固剤を開示しており、さらにポリエチレン・ワックスエマルジョンとカチオン界面活性剤からなる剥離剤を凝固剤に添加することにより、パウダーフリーのゴム手袋を製造できるとしている。

特開平 1 1 - 2 3 6 4 6 6 は、前記ポリエチレン・ワックスエマルジョンの代わりにポリプロピレン・ワックスエマルジョン等の各種ワックスを粘着性消失剤かつ剥離剤として使用し、カチオン界面活性剤の作用として、凝固液に添加するポリクロロプレンの安定化と、浸漬型に対する親和性が係るポリマーに対する親和性よりも高いために、ポリクロロプレンと浸漬型との間の離型剤として作用するとしている。

尚、特公平 2 - 4 2 0 8 2 は、水にラテックス、界面活性剤及び二価及び三価の金属塩を添加した凝固剤組成物を開示している。

特表平 9 - 5 1 1 7 0 8 は、ポリウレタン・コーティングした手袋の製造方法にティーグ (Teague) 法を採用している。即ち、ポリウレタン・ポリマーまたはコポリマーの水性分散液またはエマルジョンに浸漬して第 1 層を形成した後、第 1 層を凝固剤中に浸漬し、さらにラテックス・コンパウンド中に浸漬して第 2 層を形成する。本法は、更に第 2 層の上に潤滑性ポリマー層を形成する技術をも開示している。

【 0 0 1 0 】

新規な素材を使用したパウダーフリーのゴム製品に関する技術も開示されている。

U. S. 特許 5, 8 5 1, 6 8 3 は、クリーンルーム用熱可塑性弾性体からなるパウダーフリーの手袋について、特殊の逐次共重合ポリマーを提案している。

【 0 0 1 1 】

このように、エマルジョン・ラテックス製品の粘着性を防止する方法は、製品の製造及び用途の両面において重要な技術であり、様々提案されているが、その技術はかなり複雑なものが多く、簡便で効果的な且つ経済的な方法は開発されていない。その原因の1つとしては、粘着性が強く、粘着性の原因が複雑な天然物である天然ゴムラテックスを主たる対象としているため、粘着防止のための処理素材及び処理技術が複雑化している可能性が高い。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した粘着処理技術の現状に鑑み、ノン・パウダーで非粘着性の新規なカルボキシル化ラテックス製品及び該製品の新規な製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、イオウ加硫を用いることなく、着用時の耐久性に優れたラテックス製品を提供する。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った。即ち、カルボキシル化ラテックス製品の表面が凝固剤の二価の金属元素化合物で十分に架橋されていないと、表面の粘着性が強いことを見いだした。更に、一価または二価の金属元素化合物で十分に架橋しても、加熱するとラテックス製品の表面同士が接着し、非粘着性が不十分であることを見いだした。そこで、カルボキシル化ラテックス製品の粘着性の原因は、ラテックスのカルボキシル基が、水を介して水素結合を形成するためであると考え、この水素結合を抑制する方法を検討した。

【 0 0 1 4 】

本発明者等は、まず、三価以上の金属元素化合物を外部架橋剤として使用することを検討した。たとえば、三価の金属陽イオンとして代表的なアルミニウム塩は、シュルツ・ハーデイの法則に従い、極めて強い凝固能を有する。しかし、アルミニウム化合物のみを外部凝固剤として浸漬製品を製造しようとする、極めて薄いフィルムしか生成しない。ところが、浸漬型の上にまずアルミニウム化合物の外部架橋剤層を形成し、更にその上に通常使用される一価または二価の多価

金属塩の凝固剤層を形成してラテックス溶液に浸漬すると、通常の厚さの浸漬フィルムが生成し、しかも、最内層にアルミニウム化合物架橋層が生成することを発見した。更に驚くべきことに、アルミニウム化合物が架橋した浸漬フィルムの内表面は、非粘着性で、内表面を相互に密着して湿潤状態で加熱しても、相互に接着しないことを見いだした。

一方、アルミニウム化合物の外部架橋剤層を一価または二価の多価金属塩の外部凝固剤層の上に形成してからラテックス溶液に浸漬すると、薄いフィルムしか形成しない。

ところが、一価または二価の金属塩及びアルミニウム化合物の混合物からなる外部凝固剤層であり、且つ外部架橋剤層を形成してラテックス溶液に浸漬すると、驚くべきことに通常の厚さのフィルムを形成し、その内表面は非粘着性であった。

【 0 0 1 5 】

次に、浸漬フィルムの外表面の非粘着化について検討した。浸漬型に外部凝固剤層を形成してラテックス溶液に浸漬して成形したフィルムを更にアルミニウム化合物溶液に常法通り浸漬し、しかる後加熱したところ、フィルム外表面にアルミニウム化合物架橋層が形成し、その外表面は非粘着性であった。また、浸漬製品を浸漬型から離型後、両表面をアルミニウム化合物溶液に浸漬し、しかる後加熱したところ、両表面とも非粘着性であった。

【 0 0 1 6 】

以上の知見をもとに、三価以上の金属元素の各種化合物を用いてラテックス表面の架橋層形成反応を試験したところ、非粘着性表面を有するラテックス製品を製造できることを見いだした。

【 0 0 1 7 】

更に、本発明者等は、上記知見をもとにカルボキシル化ラテックスのカルボキシル基を架橋する各種の有機架橋剤について、三価以上の金属元素化合物と同様にラテックス基体の表面処理の試験を行った。その結果、有機架橋剤も三価以上の金属元素化合物と同様に、ラテックス製品を非粘着化することを確認した。しかし、効果が高いものはエマルジョン型架橋剤が多く、同系統の架橋剤であ

っても、水溶性の有機架橋剤については、効果が少ないことを確認した。しかも、水溶性架橋剤を凝固剤に添加して浸漬法で形成したラテックス・フィルムには、亀裂が入ったり、フィルム強度が低い等の問題点が認められた。架橋剤がフィルムの内部にまで拡散し、いわゆる加硫過多になって強度低下を起こしたものと考えられる。

そこで、本発明者等は、架橋剤の拡散を防止すべく、エマルジョン・ラテックスに凝集効果のある薬品を添加する試験を行ったところ、アルミン酸塩及び水酸化アルミニウム・ゲルはカルボキシル化ラテックスを凝集させることなく、エマルジョン・ラテックスに添加できることを確認した。その上、水溶性架橋剤、例えば、オキサゾリン系架橋剤、エポクロスW（日本触媒製）の場合、1%濃度処理でも非粘着性にならなかったラテックス・フィルムが、かかる凝集効果のある化合物を添加すると、10ppmと言う極めて低濃度であっても、ラテックス・フィルムを非粘着性にした。

アルミン酸塩、又は水酸化アルミニウム・ゲルをエマルジョン・ラテックスに添加した系について、架橋剤の拡散の影響について更に検討した。即ち、架橋剤を添加した凝固剤でフィルムを形成した後の溶出段の温度についてフィルム強度に対する影響を検討したところ、50℃～60℃という通常の溶出段温度ではフィルム強度の低下が見られたが、70℃以上の温度で溶出段処理を行うと、フィルム強度の低下は見られなかった。即ち、凝固液中の三価以上の金属化合物とは異なり、処理水溶液中の架橋剤は低温ではラテックスのカルボキシル基との反応性が乏しいため、ラテックス製品の表面に留まらずにZ-軸方向に拡散し、その結果強度低下を起こしたものと考えられる。

そこで、架橋剤の濃度を低下させて、ラテックス製品の粘着性と強度に対する影響について検討したところ、架橋剤濃度が0.0025%（対ラテックス固形分あたり 5×10^{-4} 部）という極めて低濃度であっても、ラテックス製品は非粘着性であり、製品の強度も未処理製品と同等であることが判明した。尚、架橋剤の強度に対する影響は、架橋剤の性状によっても異なる。即ち、Z-軸方向に拡散する程度の低いもの、例えばエマルジョン形式のもの、又はラテックス表面で直ちに反応して内部に拡散しないもの等は、製品強度に対する影響は少ない。

【 0 0 1 8 】

一方、本発明者等は、試験で作成した指サックの着用試験を行ったところ、カルボキシル化ラテックスを酸化亜鉛で加硫した指サックは、強度試験の結果は良好ではあるが、着用すると、数時間から1日以内にフィルムに裂けが入り、耐久性の著しく劣ることが判明した。イオン架橋の欠点が表面化したものである。

そこで、本発明者等は、アルミン酸塩、または水酸化アルミニウム・ゲルをエマルジョン・ラテックスに添加した上記指サックについて着用試験を行ったところ、意外なことに、1日から1週間着用しても裂けることがなかった。酸化亜鉛によるイオン架橋が使用に際し開裂すると、架橋力を保持しているアルミニウム・イオンが破断点を補修したものと考えられる。

このように、アルミン酸塩、または水酸化アルミニウム・ゲルをカルボキシル化ラテックスに添加すると、非粘着化処理ができなかった有機架橋剤でも極めて低濃度で非粘着化処理が可能になり、しかもイオウ加硫を行わずに、耐久性に優れたノン・サルファーのラテックス製品を生産することが可能になる。

なお、三価以上の金属化合物架橋剤について再試験をしたところ、同様の結果が得られた。

【 0 0 1 9 】

カルボキシル基の他の有機架橋剤は、上記オキサゾリン系架橋剤と同様、低濃度でカルボキシル化ラテックス製品を非粘着性にする。

【 0 0 2 0 】

カルボキシル基の架橋剤としては認識されていないが、カルボキシル基と反応すると考えられている有機化合物も同様の効果を有する。かかる化合物として、グリオキサール、ポリアミド化合物、ポリアミドポリ尿素化合物、ポリアミドポリ尿素グリオキサール縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素化合物、ポリアミドアミンポリ尿素化合物、ポリアミドアミン化合物、ポリアミドアミンエピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドアミンホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンエピハロリドリン縮合反応生成物、ポリアミンホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン

縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドアミンポリ尿素エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドアミンポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物等がある。これらの化合物は、紙の耐水化剤、サイズ剤、印刷適性向上剤、湿潤強度向上剤、紙力増強剤等として開発されたもので、何れも紙の水素結合を制御する薬品である点で共通性がある。

【 0 0 2 1 】

次に、本発明者等は、単官能エポキシ化合物、単官能アミン類等ラテックスのカルボキシル基を架橋するものではないが、カルボキシル基と反応し、カルボキシル基に由来する水素結合を阻害する化合物について検討した。

その結果、カルボキシル基と結合し、疎水化すると考えられるこれらの化合物も、前述の化合物と同様の効果を上げることを確認した。

【 0 0 2 2 】

更に本発明者等は、カルボキシル基を封鎖する薬品として、紙分野で使用されているサイズ剤について検討した。サイズ剤の代表例は、ロジン系サイズ剤であり、ロジンの主成分はアビエチン酸である。ロジンは、パルプ繊維を被覆し、その際、ロジンは優れた疎水性を発揮する。水との接触角は 53° と大きく、更に、アルミニウムと結合すれば、その接触角は、 130° と極めて大きく、疎水化剤としての効果は大きい。このロジン系サイズ剤を前記同様に試験したところ、カルボキシル基封鎖剤としての効果が確認された。サイズ剤の効果は、ラテックス表面を物理化学的、または物理的に被覆し、疎水化するためであると考えられるが、アルミニウムイオンの大きな役割が推測される。

また、最近、中性紙に使用されるサイズ剤として、アルキルケテンダイマー（AKD）、アルケニル無水コハク酸（ASA）、カチオンサイズ剤等が使用されているが、これらの中性サイズ剤も同様の効果を有することが確認された。AKD、ASAの疎水化効果については、一般的に親水性基に化学的に結合し、疎水化するといわれているが、繊維表面で自己分解して親水性を失い、化合物全体が疎水化するとの説もある。その際、親水性基はアンカーとして働く。いずれにしても、係るサイズ剤は、ラテックス表面のカルボキシル基を化学的、物理化学的、又は物理的に封鎖し、疎水化することは明白である。

【 0 0 2 3 】

更に、本発明者等は、上記疎水化の効果を考慮し、物理化学的にラテックス製品の表面を疎水化する方法を検討した。まず、界面活性剤の疎水性基に着目し、ノニオン界面活性剤について検討したところ、親水性－疎水性の指標であるHLBでは必ずしも非粘着性の度合いを解釈できないことが判った。また、カチオン活性剤、両性活性剤については、そのような指標もない。そこで、以下の実施例に示す粘着性試験1または2を行って、適否を判断することが便宜であると考えた。粘着性試験で非粘着効果の認められた界面活性剤を、以下、非粘着性界面活性剤と呼ぶ。

アニオン界面活性剤も前記界面活性剤と同様な効果を有する。しかし、凝固剤に由来する多価金属塩と金属石鹼を形成すると、最早、界面活性剤の機能を喪失する。アニオン界面活性剤の金属塩は、多くの場合、粘着性を有するので、アニオン界面活性剤処理は逆効果のこともあり、化合物そのものの特有の性質を把握するために、粘着性試験を実施する必要がある。

尚、界面活性剤が非粘着化効果を発揮するためには、アルミン酸塩または水酸化アルミニウム・ゲルをエマルジョンラテックスに直接添加しておくことが必要である。

【 0 0 2 4 】

更に、本発明者等は、上記知見を基に、カルボキシル基封鎖剤をカルボキシル化ラテックスに直接添加する方法について検討した。浸漬製品を製造する場合には、浸漬後のラテックスフィルムを溶出段（リーチング段）で熱水抽出する。従って、ラテックスに配合したカルボキシル基封鎖剤は溶出段で溶出してしまい、カルボキシル化ラテックス製品を非粘着性にすることができない。一方、カルボキシル基封鎖剤がエマルジョン型封鎖剤である場合、カルボキシル化エマルジョンラテックスと反応するカルボキシル基封鎖剤である場合、カルボキシル化エマルジョンラテックスに吸着するカルボキシル基封鎖剤である場合、カルボキシル基封鎖剤が凝固剤の二価の金属塩、好ましくはカルシウム塩と反応し、そのカルシウム石鹼が非粘着化効果を有する場合、カルボキシル基封鎖剤がカルボキシル化エマルジョンラテックスに添加されるアルミン酸塩または水酸化アルミニウム

・ゲルと反応する場合、等カルボキシル基封鎖剤が溶出しない特別の事情がある場合には、カルボキシル化エマルジョンラテックスにカルボキシル基封鎖剤を配合しただけで製品を非粘着性にすることができる。

【 0 0 2 5 】

以上のように、本発明を利用すると、片面又は両面が非粘着性のラテックス製品を容易に製造することができる。かかるラテックス製品の表面は、製造中も製造後も加熱下に互いの表面が接触しても接着しない。従って、かかる性質を利用すると、今までに存在しなかった製品を製造することができる。

【 0 0 2 6 】

その一つとして、浸漬型から離型前に機械的に口元から巻き上げられた形状の非粘着性指サックがある。口元から巻き上げられた指サックは今までにも存在し、指への装着が容易であることからその有用性が認められている。しかし、ラテックス製品である指サックの両表面は本質的に粘着性であり、巻き上げ製品を製造するためには、粉打ちまたは後塩素化等の処理によって指サックを予め非粘着性にし、しかる後、人手によって指サックを巻き上げていた。このため、製品のクリーン度を高度に維持することができず、精密加工製品を生産する職場で使用することが困難であった。ところが、本発明によると、成形ラテックスの両表面とも非粘着性にすることができるため、浸漬型の上で機械的に指サックを巻き上げることができ、製品のクリーン度を高度に維持することができる。近年、厚い指サックを装着すると疲れやすい為、薄い指サックが要望されているが、薄くなると指サックの装着がますます困難になるため、薄く、ノン・パウダーで、非粘着性のクリーンな巻き上げ指サックが切望されている。

【 0 0 2 7 】

指サックの両表面が非粘着性であることを利用すると、口巻きを有する指サックを簡単に製造することができる。即ち、指サック製造の際、指サック上部にカルボキシル基封鎖剤層を設けずに粘着性のままにしておき、そのまま全体を巻き上げ、その後巻き戻すと、粘着性の部分は口巻きとして残る。従来、口巻きは、まず指サック上部のみを巻き上げて口巻きとし、その後、別工程で指サックを離型する必要があった。口巻きは、指サックの装着及び脱着を容易にするので、フ

ラット製品では要望が高い。また、従来通り口巻きを設けた後、非粘着性処理をすることができる。

尚、前段の巻上げ指サックにも同様の方法で口巻きを設けることができる。

【 0 0 2 8 】

即ち、本発明は、

(1) カルボキシル基封鎖剤を配合したことを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

(2) カルボキシル化ラテックス製品またはカルボキシル基封鎖剤を配合したカルボキシル化ラテックス製品の片面または両面にカルボキシル基封鎖剤処理層を有することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

(3) カルボキシル化ラテックスが N B R、S B R、C R または M B R であることを特徴とする (1) 及び (2) 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

(4) カルボキシル化ラテックスにアルミン酸塩または水酸化アルミニウム・ゲルを添加し、架橋したことを特徴とする (1) ないし (3) 記載のノン・サルファー耐久性非粘着カルボキシル化ラテックス製品。

(5) ラテックス製品が浸漬製品であることを特徴とする (1) ないし (4) 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

(6) 浸漬製品が指サック、手袋、風船またはコンドームであることを特徴とする (5) 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

(7) カルボキシル基封鎖剤が三価以上の金属元素架橋剤であることを特徴とする (1) ないし (6) 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

(8) 三価以上の金属元素架橋剤がアルミニウム、チタニウム、又はジルコニウム化合物であることを特徴とする (7) 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

(9) カルボキシル基封鎖剤がカルボキシル化ラテックスのカルボキシル基の有機架橋剤であることを特徴とする (1) ないし (6) 記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

(1 0) カルボキシル基有機架橋剤がアジリジン系化合物；エポキシ系化合物；

ブロックダイソシアネート；オキサゾリン系化合物；カルボジイミド系化合物；メラミンホルムアルデヒド樹脂；尿素ホルムアルデヒド樹脂；イソシアネート；フェノールホルムアルデヒド樹脂；グリコール、ポリオール類；ジアミン、ポリアミン類；ヘキサメトキシメチルメラミン類；メチロールアクリルアミド類；であることを特徴とする（９）記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

（１１）カルボキシル基封鎖剤が、グリオキサール、ポリアミド化合物、ポリアミドポリ尿素化合物、ポリアミンポリ尿素化合物、ポリアミドアミンポリ尿素化合物、ポリアミドポリ尿素グリオキサール縮合反応生成物、ポリアミドアミン化合物、ポリアミドアミンエピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドアミンホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンエピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミンホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドアミンポリ尿素エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドアミンポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物であることを特徴とする（１）ないし（６）記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

（１２）カルボキシル基封鎖剤が単官能アミン類、単官能エポキシ化合物、単官能性イソシアネート、単官能ブロックダイソシアネートであることを特徴とする

（１）ないし（６）記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

（１３）カルボキシル基封鎖剤が、サイズ剤であることを特徴とする（１）ないし（６）記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

（１４）カルボキシル基封鎖剤が、非粘着性界面活性剤であることを特徴とする（１）ないし（６）記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品。

（１５）（７）ないし（１４）記載の一種または二種以上のカルボキシル基封鎖剤溶液にラテックス製品の片面または両面を接触せしめ、該カルボキシル基封鎖剤をラテックス表面に結合せしめることを特徴とする（１）ないし（１４）記載の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品の製造方法。

（１６）（７）ないし（１４）記載の一種または二種以上のカルボキシル基封鎖

剤を混合・溶解した一価または二価のカルボキシル化ラテックス用外部凝固剤液を使用することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス製品の製造方法。

(17) 浸漬型に予め(7)ないし(14)記載の一種又は二種以上のカルボキシル基封鎖剤を浸漬付着した後、更に一価または二価の外部凝固剤を浸漬付着し、しかる後、ラテックス中に浸漬することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス浸漬製品の製造方法。

(18) 浸漬型に(7)ないし(14)記載の一種または二種以上のカルボキシル基封鎖剤を浸漬付着した後ラテックス液に浸漬してラテックス膜を形成し、更に一価又は二価の外部凝固液に浸漬し、しかる後、カルボキシル化ラテックス液中に再度浸漬することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス浸漬製品の製造方法。

(19) 浸漬型を(7)ないし(14)記載の一種または二種以上のカルボキシル基封鎖剤及び該封鎖剤に安定なラテックス混合液に浸漬してラテックス膜を形成し、更に一価又は二価の外部凝固液に浸漬し、しかる後、カルボキシル化ラテックス液中に再度浸漬することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス浸漬製品の製造方法。

(20) 浸漬型を(7)ないし(14)記載の一種または二種以上の水またはアルコール難溶性または不溶性カルボキシル基封鎖剤微細粉体を担体とした一価または二価のカルボキシル化ラテックス用懸濁凝固液に浸漬し、しかる後カルボキシル化ラテックス液に浸漬することを特徴とする非粘着性カルボキシル化ラテックス製品の製造方法。

(21) (6)記載の指サックが浸漬型から離型前に機械的に口元から巻き上げられた形状であることを特徴とする非粘着性指サック。

(22) 指サックが口巻きを有することを特徴とする(6)または(21)記載の非粘着性指サック。

(23) 浸漬の際、上部に粘着部分を設け、しかる後巻き上げることを特徴とする(22)記載の非粘着性指サックの製造方法。

(24) 口巻きを設けた後、外側表面をカルボキシル基封鎖剤で処理をすること

を特徴とする（６）または（２１）記載の非粘着性指サックの製造方法。

である。ここで、カルボキシル基封鎖剤または非粘着性界面活性剤とは、実施例の粘着性試験１または２でカルボキシル化ラテックスを非粘着性にすることができる化合物または界面活性剤を云う。

【００２９】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る非粘着性カルボキシル化ラテックス製品の第１は、カルボキシル基封鎖剤をエマルジョンラテックスに直接添加して非粘着化したラテックス製品である。

また、第２の非粘着性カルボキシル化ラテックス製品は、カルボキシル化ラテックス基体の片面または両面にカルボキシル基封鎖剤処理層を有するカルボキシル化ラテックス製品であり、両製品とも本質的に非粘着性である。また、乾式及び湿式の着用性等の特別の用途特性を要求される場合には、更にその外面に公知の技術による外層を設けることができる。

粘着防止が必要とされるラテックス製品としては、たとえば風船、手袋、指サック、コンドームなどの浸漬製品、ゴム糸、ゴム管、などの押出し製品、気球、玩具などの注型製品、ゴムシート、ホース、引布などの全ゴム製品やゴム表面を有する製品などであって、特に限定されるものではない。

【００３０】

対象となるカルボキシル化ラテックスの種類も、特に限定されるものではないが、ＮＢＲ，ＳＢＲ，ＣＲ，ＭＢＲ等のエラストマー・ラテックスの内、カルボキシル化されているものが好適である。

【００３１】

カルボキシル化ラテックスに添加するいわゆる加硫剤については、特に限定されないが、イオウ加硫、過酸化物加硫、酸化亜鉛加硫等一般的な加硫剤を使用することができる。しかし、精密機器分野等、金属とイオウとの反応を嫌う分野にラテックス製品を使用する場合には、イオウを加硫剤として使用することができない。係る用途には、酸化亜鉛加硫が一般的であるが、イオン架橋であるために

、着用時に裂ける危険がある。特に、薄い手袋、又は指サック製品の場合に耐久性が要求される。アルミン酸塩、又は水酸化アルミニウム・ゲルを加硫剤として添加すると、耐久性が大幅に向上すると共に、カルボキシル基封鎖剤として作用する化合物の範囲が大幅に広がり、添加濃度も大幅に低減できる。アルミン酸塩としては、水溶性のアルミン酸ナトリウム、難溶性のアルミン酸カルシウム等のアルカリ土金属塩、アルミノシリケート等の多様なアルミニウム化合物群が含まれる。

【0032】

ラテックス製品が浸漬製品である場合には、外部凝固剤を使用することが好ましく、通常使用される外部凝固剤の何れでも使用することが出来る。通常一価又は二価の多価金属塩が常用されるが、一価の塩にはアンモニウム塩が含まれる。ここで、外部凝固剤とは、ラテックスに直接配合されず、主に浸漬型に付着させ、凝着浸漬法などに使用されるものを言う。

【0033】

本発明で使用するカルボキシル基封鎖剤とは、カルボキシル化ラテックスのカルボキシル基に対して化学的、物理化学的または物理的に作用し、疎水化することによってラテックス製品を非粘着性にする化合物をいう。

カルボキシル基封鎖剤の第一は、三価以上の原子価を持つ金属元素化合物である。三価以上のものであればいずれでもよいが、化合物の安全性、変色等の副作用を十分に考慮する必要がある。

本発明で外部架橋剤として使用することができる三価以上の金属元素化合物を例示すれば、水またはアルコールに可溶なものと、難溶または不溶なものとがあり、可溶性の三価の金属元素化合物としては、アルミニウム塩、第二鉄塩、クロム塩、トリウム塩などがあるが、実用上、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウムなどのアルミニウム塩が好適である。

ポリ塩化アルミニウム（PAC）、水溶性ポリ水酸化アルミニウムは三価以上の原子価を有し、さらに好適である。特に水溶性ポリ水酸化アルミニウムは、実施例に示すように、有機架橋剤と同程度の低濃度で、効果がある。金属が両性元素である場合には、金属酸塩も使用可能であり、アルミン酸ナトリウムがその

代表例である。観察によると、アルミン酸ナトリウムは、成膜したラテックス表面で水酸化アルミニウムに転換し、しかる後架橋するものと考えられる。

水又はアルコール難溶性または不溶性金属元素化合物には、酸化物、水酸化物、金属酸のアルカリ土金属塩などがある。水酸化アルミニウム、アルミン酸カルシウムまたはマグネシウムが代表例であるが、アルミニウム化合物にはアルミノ・シリケート等多様な物質群があり、これらも本発明に含まれる。なお、通常の結晶性水酸化アルミニウムは架橋反応には関与し難いが、いわゆる無定形水酸化アルミニウムをボール・ミル等で分散し、比表面積を大きくしたものは、架橋反応に関与し、しかも、成膜したラテックス表面に吸収される。また、アルミン酸カルシウム、アルミン酸マグネシウムも同様にラテックス表面に吸収される。

尚、ここで外部架橋剤とは、基体となるエマルジョン・ラテックスに直接配合されず、エマルジョン・ラテックス表面、又はラテックス・フィルム表面に接触してラテックスを架橋する架橋剤を云う。

【 0 0 3 4 】

本発明で使用する四価の金属元素化合物としては、硝酸ジルコニール、炭酸ジルコニール・アンモニウム、炭酸ジルコニールW、炭酸アンモンオキシ塩化ジルコニールなどのジルコニウム化合物、乳酸チタニウム、無水マレイン酸チタニウム、シュウ酸チタニウムなどのチタニウム化合物がある。

【 0 0 3 5 】

三価以上の水溶性金属塩の場合には、金属イオンは解離してカチオン性を有しており、カルボキシル基のアニオンと低温でも反応する。また、シュルツハーディの法則に従い、架橋力が強い。このため、三価以上の金属イオンの拡散は極めて小さく、ラテックス膜の強度低下は最小限に抑えられる。したがって、金属塩の濃度がかなり高くても、製品の品質は良好に保たれる。

【 0 0 3 6 】

また、本発明で使用する三価以上の金属元素の化合物には、有機化合物も含まれる。カルボン酸塩がその代表例であり、前述の酢酸アルミニウム、酢酸ジルコニル、乳酸チタニウム、無水マレイン酸チタニウム、シュウ酸チタニウム、ラク酸チタニウムなどがあるが、特にカルボン酸塩に限定されるものではない。

【 0 0 3 7 】

外部架橋剤の処理濃度は、ラテックスの種類、反応に預かる官応基の量、乳化剤、分散剤の種類及び量、架橋剤の種類、処理方法、浸漬型の架橋剤担持能等により変動するが、金属元素の酸化物換算で 0.1 % から 5 % の範囲が好適である。外部凝固剤に配合して使用する場合には、0.1 % から 0.5 % の範囲で十分効果を発揮するが、形成したラテックス・フィルムに作用させる場合、及び外部架橋剤層の上に外部凝固剤層を設ける場合には、0.2 % から 1 % の濃度が好ましい。

外部凝固剤に配合して使用する場合には、ラテックスの一価陽イオン、通常アンモニウム・イオン又はカリウム・イオン、ナトリウム・イオンを置換して架橋するのに対し、それ以外の場合には、凝固剤として使用されて、ラテックスと結合している二価の陽イオン、通常カルシウム・イオンと置換して架橋する必要があるためと考えられる。

【 0 0 3 8 】

第二のカルボキシル基封鎖剤は、カルボキシル化エマルジョン・ラテックスのカルボキシル基の有機架橋剤である。カルボキシル基を架橋する有機架橋剤であれば、種類を問わないが、具体的な有機架橋剤としては、アジリジン系化合物；エポキシ系化合物；ブロックダイソシアネート；オキサゾリン系化合物；カルボジイミド系化合物；メラミンホルムアルデヒド樹脂；尿素ホルムアルデヒド樹脂；イソシアネート；フェノールホルムアルデヒド樹脂；グリコール、ポリオール類；ジアミン、ポリアミン類；ヘキサメトキシメチルメラミン類；メチロールアクリルアミド類；が一般的であり、特に限定されない。（ラテックス・エマルジョンの最新応用技術、p. 323 沖倉元治編著、中日社参照。）

カルボキシル基の有機架橋剤は、反応温度が一般にかなり高温である。しかし、本発明によれば、添加量が極めて少ないこともあり、90℃～120℃程度の温度で効果を発揮する。しかし、温度が低い段階で時間が経過すると、ラテックス・フィルムの強度が発現する前に架橋剤が Z ー 方向に拡散し、酸化亜鉛等のいわゆるラテックスの加硫剤と競合して加硫を抑制し、フィルムの強度が低下する。特に、浸漬法の溶出段（リーチング段）の温度は、65℃以上、好ましくは、

70℃～85℃が好ましい。85℃以上になると、浸漬型とフィルムの間に気泡が発生し、好ましくない。凝固剤中の有機架橋剤の濃度が高いと、架橋剤の拡散が大きくなり、同様に強度低下を起こす。しかし、エマルジョン型の架橋剤は拡散の程度が小さいし、凝固剤液に対する架橋剤の溶解性の難易度によっても拡散の程度は異なる。したがって、粘着性試験によって最適条件を決定することが好ましい。有効成分濃度0.025%と0.0025%の2水準で試験することによって、ほぼ適当な濃度を決定することができる。カルボキシル基エマルジョン・ラテックス製品を非粘着性にするための架橋剤量は、極めて少ない。

【0039】

カルボキシル基の架橋剤としては一般的に認識されていないが、カルボキシル基と反応すると考えられている有機化合物も同様の効果を有する。かかる化合物として、グリオキサール、ポリアミド化合物、ポリアミドポリ尿素化合物、ポリアミドポリ尿素グリオキサール縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素化合物、ポリアミドアミンポリ尿素化合物、ポリアミドアミン化合物、ポリアミドアミンエピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドアミンホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンエピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミンホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドアミンポリ尿素エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドアミンポリ尿素ホルムアルデヒド縮合反応生成物等が有効である。これらの化合物は、紙の耐水化剤、印刷適性向上剤、湿潤強度向上剤、紙力増強剤等として開発されたものが多く、何れも紙の水素結合を制御する薬品として開発された点で共通性がある。反応条件および添加濃度も有機架橋剤と同程度に効果がある。

【0040】

上記化合物の製法は、特に限定されるものではないが、一般的な製法を以下に記述する。

ポリアミド化合物（ポリアミドアミン化合物とも称せられる）は、アミン類とカルボキシル基を有する化合物の脱水縮合反応によって得られる。

ポリアミドポリ尿素化合物、ポリアミンポリ尿素化合物、ポリアミドアミンポリ尿素化合物、及びポリアミドアミン化合物は、ポリアルキレンポリアミンまたはアルキレンポリアミン、尿素類、及び二塩基性カルボン酸の反応生成物であるが、少量のアルデヒド類、エピハロヒドリン類、または α , γ -ジハロ- β -ヒドリン類で変成してもよい。その製法は、特公昭59-32597、特開平4-10097等に記載されている。

ポリアミドアミン-エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドアミン-ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミン-エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミン-ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素-エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素-ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素-エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素-ホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドアミンポリ尿素-エピハロヒドリン縮合反応生成物、ポリアミドアミンポリ尿素-ホルムアルデヒド縮合反応生成物は、ポリアルキレンポリアミン、尿素類、二塩基性カルボン酸類、エピハロヒドリン類、またはホルムアルデヒドの反応生成物である。特公昭52-22982、特公昭60-31948、特公昭61-39435、特開昭55-127423等に製法が記載されている。

【0041】

紙のサイズ剤は、紙の親水性基を疎水化し、インキの滲みを防止するものであり、かかる薬品もカルボキシル化ラテックス製品を非粘着性にする。カルボキシル基を化学的、物理化学的、または物理的に疎水化して、非粘着性にするものと考えられる。サイズ剤としては、ロジン系サイズ剤、マレイン化ロジン等強化ロジンサイズ剤、エマルジョン型ロジンサイズ剤、石油樹脂サイズ剤、アルキルケテンダイマーサイズ剤、アルケニル無水コハク酸サイズ剤、カチオンポリマーサイズ剤、スチレン無水マレイン酸系サイズ剤、スチレンアクリル系サイズ剤、オレフィン無水マレイン酸系サイズ剤等の多様な化合物群が開発されており、いずれも本発明に属する。その疎水化機構については、必ずしも定説はないが、紙の疎水化剤として開発されたものであるだけに、効果は大きく、安定している。

【0042】

カルボキシル基封鎖剤は、カルボキシル基の架橋剤であることを要しない。カルボキシル基に対して、化学的または物理化学的、さらには物理的に作用し、疎水化して水素結合形成を阻害する物質であれば、カルボキシル化ラテックス製品を非粘着性にする。

具体的には、単官能アミン類、単官能エポキシ化合物、単官能イソシアネート、単官能ブロックドイソシアネート等カルボキシル基と架橋構造を形成し得ない化合物もカルボキシル化エマルジョン・ラテックス製品を非粘着性にする。官能基が1つであるから架橋することはないが、これらの化合物に疎水性基が付いていると、カルボキシル基と反応して疎水化する。

アミン類としては、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第四級アミンのいずれでも効果がある。

【 0 0 4 3 】

界面活性剤は、親水性基と疎水性基で構成されている。その親水性基をカルボキシル化エマルジョン・ラテックス製品の表面に、疎水性基を外側に配位すれば、製品表面のカルボキシル基は封鎖され、疎水化して非粘着性になるはずである。従って、界面活性剤の疎水性の度合いは、製品の非粘着化の程度を左右する筈であるが、界面活性剤が、製品表面に疎水基を外側に向けて配位するかどうかは、界面活性剤そのものの物理、化学的性質、ラテックスの性質、アルミニウム化合物の添加の有無等によって決定されるものであり、一般則を見出すことは困難である。そこで、実施例に示す粘着性試験－2によって、非粘着性界面活性剤を選択する必要が有る。尚、試験の結果、界面活性剤が非粘着化効果を有するのは、水酸化アルミニウムゲルまたはアルミン酸塩をエマルジョンラテックスに添加した場合であり、界面活性剤の性質上、ラテックス膜を拡散してしまうためであると考えられる。アルミニウムイオンは、界面活性剤の拡散を抑制すると考えられる。エマルジョン型の界面活性剤が存在するとすれば、非粘着化効果を持つであろう。上述のエマルジョン型サイズ剤を、親水性基と疎水性基を有する界面活性剤と考えれば、妥当な解釈であることが判る。

ノニオン界面活性剤については、一般的な傾向は見出されない。ただし、HLBの高いノニオン界面活性剤は非粘着化効果が低く、アミン、アミド系の界面活性

剤が非粘着化効果の良いことが判る。

カチオン界面活性剤及び両性界面活性剤は、界面活性剤のカチオンとカルボキシル基のアニオンがイオン結合をする。従って、上述の粘着性試験を行うと、良い結果を出すものが多い。しかし、両界面活性剤とも、カルボキシル基と低温で化学反応するので、凝固剤に添加して使用する場合には、浸漬の際にラテックス膜の形成に影響を及ぼす。即ち、活性剤の種類、濃度によっては、浸漬方向に細かい皺が入ったり、場合によっては亀裂が生ずる。更に、界面活性剤が内部に拡散すると、酸化亜鉛等のいわゆるラテックスの加硫剤と競合して加硫を阻害するので、強度低下を起こす。したがって、拡散を抑制するために活性剤濃度を低く抑える、乾燥段階、溶出段階の温度を高くして加硫を促進する等の対策を必要とする等の副作用が大きい。この点からも粘着性試験を必要とする。

アニオン界面活性剤が、いかにして非粘着化効果を有するかは不明である。一般に、アニオン界面活性剤はカルボキシル化エマルジョン・ラテックスの合成の際に乳化剤として使用されている。しかも、例えばドデシルベンゼンスルホン酸などは、浸漬の際、凝固剤の金属塩と反応し、大部分が金属石鹸となって、界面活性剤としての機能を失う。その上、金属石鹸は潤滑油として使用されるように、多少の粘着性を有する。しかし、アニオン界面活性剤の中には、非粘着化効果の優れたものが有る。構造の中にアミン、アミド基を持ち、カルボキシル基との反応が考えられるもの、多環構造を持ち、疎水性が大きいと考えられる界面活性剤に有効なものが多い。例えば、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合反応生成物、アルキルナフタレンスルホン酸縮合反応生成物が有効である。上述のロジンサイズ剤は、この部類に入るものとも解釈できる。

界面活性剤は、その性質上、カルボキシル化エマルジョン・ラテックス製品の各製造段階及び製品の性質に多大の影響を与える。したがって、使用できるかどうかの判断には、粘着性試験を行い、非粘着性の確認をすると共に、成膜に及ぼす影響、品質に及ぼす影響を検討する必要がある。

【 0 0 4 4 】

本発明の非粘着性ラテックス製品の製造方法は各種あり、特に限定されない。

製品が既に成膜されている場合には、製品の片面又は両面をカルボキシル基封

鎖剤溶液と接触させ、該封鎖剤でカルボキシル化ラテックス表面を処理することができる。封鎖剤の種類によっては、反応はきわめて迅速であって、製品を取り出すと、既にラテックス・フィルム表面は粘着性を失っている場合があるが、製品を取り出してから加熱を要する場合もある。何れにしても、処理効果を完全に発揮させるために、加熱処理をすることが望ましい。

【 0 0 4 5 】

浸漬製品の場合には、浸漬型に一種又は二種以上のカルボキシル基封鎖剤と通常の外部凝固剤を付着させてからエマルジョン・ラテックスに接触させ、ラテックスの凝固と封鎖剤処理を同時に行うことができる。

浸漬型への封鎖剤の付着方法には四通りある。第一の方法は、一価又は二価の多価金属塩からなる通常の外部凝固剤と本発明の一種又は二種以上のカルボキシル基封鎖剤を混合溶解し、浸漬型に付着する方法である。第二の方法は、本発明のカルボキシル基封鎖剤を浸漬型に付着した後、その層の上に通常の外部凝固剤を付着する方法である。

第三の方法は、粉状の本発明の一種又は二種以上のカルボキシル基封鎖剤を担体として使用し、通常の外部凝固剤液に該カルボキシル基封鎖剤を懸濁し、しかる後、浸漬型に付着する方法である。この方法は、完全にはノン・パウダーとは言えないが、カルボキシル基封鎖剤がラテックスと反応して吸収されるため、完成製品の表面には粉が認められない程度にまで少なくすることはできる。

かかる浸漬型をエマルジョン・ラテックス液に浸漬すると、型に接する内表面が非粘着性である浸漬製品が得られる。

第四の方法は、カルボキシル基封鎖剤を外部凝固剤として使用して薄いラテックスのカルボキシル基封鎖剤処理膜を形成し、その上に更に一価又は二価の金属元素化合物からなる外部凝固剤を付着して、再度ラテックス液に浸漬する方法である。この方法でも内表面を非粘着性にすることは可能であるが、製品が層間剥離する心配がある。

また、製品の外表面は、上述した方法で非粘着性にすることができる。

尚、注型製品の場合には、型の内面に本発明のカルボキシル基封鎖剤のみで処理して使用することができる。

【 0 0 4 6 】

以上のように、本発明を利用すると、片面又は両面が非粘着性のラテックス製品を容易に製造することができる。かかるラテックス製品の表面は、製造中も製造後も加熱下に互いの表面が接触しても接着しない。従って、かかる性質を利用すると、今までに存在しなかった製品を製造することができる。

【 0 0 4 7 】

その一つとして、浸漬型から離型前に機械的に口元から巻き上げられた形状の非粘着性指サックがある。口元から巻き上げられた指サックは今までにも存在し、指への装着が容易であることからその有用性が認められている。しかし、ラテックス製品である指サックの両表面は本質的に粘着性であり、巻き上げ製品を製造するためには、粉打ちまたは後塩素化等の処理によって指サックを予め非粘着性にし、しかる後、人手によって指サックを巻き上げていた。このため、製品のクリーン度を高度に維持することができず、精密加工製品を生産する職場で使用する事が困難であった。ところが、本発明によると、成形ラテックスの両表面とも非粘着性にすることができるため、浸漬型の上で機械的に指サックを巻き上げることができ、製品のクリーン度を高度に維持することができる。近年、厚い指サックを装着すると疲れやすい為、薄い指サックが要望されているが、薄くなると指サックの装着がますます困難になるため、薄く、ノン・パウダーで、非粘着性のクリーンな巻上げ指サックが切望されている。

【 0 0 4 8 】

指サックの両表面が非粘着性であることを利用すると、口巻きを有する指サックを簡単に製造することができる。即ち、指サック製造の際、指サック上部にカルボキシル基封鎖剤層を設けずに粘着性のままにしておき、そのまま全体を巻き上げ、その後巻き戻すと、粘着性の部分は口巻きとして残る。従来、口巻きは、まず指サック上部のみを巻き上げて口巻きとし、その後、別工程で指サックを離型する必要があった。口巻きは、指サックの装着及び脱着を容易にするので、フラット製品では要望が高い。また、従来通り口巻きを設けた後、非粘着性処理をすることができる。

尚、前段の巻上げ指サックにも同様の方法で口巻きを設けることができる。

【 0 0 4 9 】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。尚、実施例に示す%及び部数は、特に示す場合を除き、重量パーセント及び重量部数である。また、以下の実施例においては、実験の容易さ、効果の確認の容易さの観点から、特に示さない限り、浸漬法によりラテックス・フィルムを作成し、各種試験に供したが、本発明は浸漬製品に限定されるものではない。

(ラテックス・フィルムの作成)

指サックに使用する試験管状のガラス製浸漬型を用い、エマルジョン・ラテックス・フィルムを作成した。溶液状の外部凝固剤及びカルボキシル基封鎖剤を使用する場合には、砂播りのガラス製浸漬型を用いた。粉末状のカルボキシル基封鎖剤を用いる場合には、砂播りしていない透明なガラス製浸漬型を用いた。先ず、外部凝固液に浸漬型を浸漬し、外部凝固液を付着乾燥する。次に、その浸漬型をエマルジョン・ラテックス中に浸漬し、ラテックス・フィルムを形成し、その後、常法どおり、乾燥、溶出（リーチング）、加硫処理を行う。

フィルムの外表面を表面処理する場合には、カルボキシル基封鎖剤溶液または懸濁液中に再度フィルムの付着した浸漬型を浸漬し、乾燥、溶出処理を行う。

尚、ラテックスとしては、特記しない限り、日本ゼオン社製カルボキシル化NBR、NIPOL LX-551を用いたが、これに限定されるものではない。

LX551の特性を以下に示す。

固形分	45%
pH	8.5
粘度	85 mP・s
ゲル含量	0%
Tg	-14℃
結合AN含量	37%

上記ラテックス100部に、加硫剤として微細亜鉛華2.5部を配合し、試験に供した。

(ラテックス・フィルムの粘着性試験－１)

ラテックス・フィルムの粘着性は、水分のある状態で加熱すると、最も強い。

そこで、フィルム作成過程の外表面非粘着化処理後の溶出（リーチング）工程後、浸漬型の上でラテックス・フィルムを巻き上げ、そのまま浸漬型から外す。このサンプルを熱風乾燥器で 7 0℃、3 0 分加熱し、取り出して冷却後巻戻す。フィルムを巻き上げているために、膜は厚く、試験中サンプルは常に湿潤状態にある。従って、フィルムの両表面が非粘着性であれば容易に巻戻せるが、粘着性であれば巻戻しが困難である。

【 0 0 5 0 】

比較例 1

(外部凝固液の調製)

硝酸カルシウム・四水塩 1 5 0 g / 1 0 0 0 g の水又はメタノール溶液を調製し、外部凝固剤とした。以下、凝固剤 1 と称する。

(エマルジョン・ラテックス・フィルムの作成)

砂挿りガラス管を水性外部凝固液 1 に浸漬後、乾燥する。次に、外部凝固剤の付着したガラス管をラテックス液中に浸漬し、ラテックス・フィルムを作成する。浸漬型に付着したフィルムを 5 0℃で 3 分間軽く乾燥し、更に 7 0℃の温水中で 3 分間溶出処理をおこなう。その後、フィルムを型の上で巻き上げて、型から外す。フィルムは巻戻し、熱風乾燥器中で 1 2 0℃、3 0 分間加硫処理を行い、強度試験用サンプルとする。なお、粘着性試験には、巻き上げて型から外したサンプルをそのまま試験に供した。フィルムの強度及び粘着性試験結果を表 1 に示す。

粘着性試験後のサンプルは、巻戻すことができなかった。

【 0 0 5 1 】

(実施例 1)

比較例 1 で形成したフィルムを溶出処理後、離型、巻戻し、アルミナとして 2 . 5 % の外部架橋剤ポリ塩化アルミニウム水溶液に浸漬し、直ちに取出す。このとき既にフィルム表面は粘着性を失い、サラッとした感触を与える。このフィルムを 7 0℃、3 分間乾燥し、更に、7 0℃、3 分間温水で溶出処理を行い、比

較例 1 と同様加硫処理を行った。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。尚、粘着性試験のために、外表面非粘着化処理後の溶出処理したフィルムを再度型に嵌め、フィルムを巻き上げて試験用サンプルとした。粘着性試験後のサンプルは、容易に巻戻すことができた。

(実施例 2)

浸漬型に先ず実施例 1 で使用したアルミナとして 2. 5 % の外部架橋剤ポリ塩化アルミニウム溶液を浸漬・付着後乾燥し、次にメタノール性外部凝固液 1 を浸漬・付着し、乾燥した。この浸漬型をラテックス液に浸漬し、フィルムを形成した後、5 0℃、3 分間乾燥し、更に 5 0℃、3 分間温水で溶出処理を行った。その後、フィルム外表面の粘着性を防止するために、再度実施例 1 で使用したポリ塩化アルミニウム水溶液に浸漬し、以後溶出処理、加硫処理を行った。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。

粘着性試験後のサンプルは、容易に巻戻すことができた。これは、浸漬型に接するフィルム内表面が非粘着性になったことを示している。又、外表面は、実施例 1 と同様、非粘着性である。

(実施例 3)

浸漬型に付着するポリ塩化アルミニウム及び成形フィルムを浸漬するポリ塩化アルミニウムの代わりに、アルミナとして 2. 5 % の酢酸アルミニウムを使用した以外は、実施例 2 と同様にしてラテックス・フィルムを作成した。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。粘着性試験で巻き上げたフィルムは、容易に巻戻すことができた。

【 0 0 5 2 】

(実施例 4)

アルミナとして 0. 2 % の硝酸アルミニウム及び硝酸カルシウム・四水塩 1 5 0 g / 1 0 0 0 g の硝酸カルシウム・四水塩のメタノール溶液を外部凝固液且つ外部架橋液として使用してフィルムを作成し、その後、実施例 2 と同様の操作により、フィルム外表面の粘着防止処理を行った。フィルムの膜厚は比較例 1 及び実施例 2 とほぼ同等であった。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。この場合も、実施例 2 と同様、粘着性試験後のサンプルは容易に巻戻すことができた。

【 0 0 5 3 】

(比較例 2)

実施例 1 で使用した外部架橋剤ポリ塩化アルミニウム溶液に浸漬型を浸漬し、比較例 1 と同様にしてフィルムを形成した。しかし、フィルムの厚さは 0. 0 3 mm に過ぎず、ポリ塩化アルミニウムは外部凝固剤としては不適であることが判明した。尚、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム等各種のアルミニウム化合物で同様の試験を行ったが、結果は同じであった。

(比較例 3)

実施例 2 の外部架橋剤と外部凝固剤の付着順序を逆転し、ポリ塩化アルミニウム層が外側になるようにして、浸漬処理をしたところ、比較例 2 と同様、フィルムの厚さは 0. 0 4 mm に過ぎず、本処方は、外部凝固剤処方としては不適であった。

【 0 0 5 4 】

(参考例 1)

エマルジョン・ラテックス中に微細亜鉛華を添加しない以外は実施例 3 と同様にして、ラテックス・フィルムを作成した。実施例 3 と同様、作成したフィルムは通常の厚さを有し、フィルム両表面とも非粘着性であった。一方、生成フィルム強度は極端に低かった。この事実は、アルミニウム架橋層が両表面とも極めて薄いため、フィルム強度に寄与していないためと解釈できる。

(比較例 4)

ポリ塩化アルミニウムの代わりに、酸化亜鉛として 5 % の硝酸亜鉛水溶液を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてラテックス・フィルムを作成した。フィルムは粘着性で、粘着性試験の結果巻き戻すことができなかった。亜鉛は、二価であるため、フィルムを非粘着性にするには不十分である。

フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

(実施例 5)

アルミン酸ナトリウム水溶液と硝酸カルシウム水溶液を混合してアルミン酸カルシウムを生成した後、アルミン酸カルシウム 2 0 g / 1 0 0 0 g (無水物とし

て計算)、硝酸カルシウム・四水塩 150 g / 1000 g となるように水・メタノール 1 : 1 溶液を調製した。透明ガラス浸漬型を該外部凝固液に浸漬し、型の上にアルミン酸カルシウムを担体として凝固層を形成し、以後、実施例 2 と同様にしてラテックス・フィルムを作成した。

浸漬型の上には、薄くアルミン酸カルシウムが残るが、加硫後のフィルム内表面を観察すると、殆どアルミン酸カルシウムの形状を認めない。また、粘着性試験後のサンプルは、巻戻すことができた。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。

尚、エマルジョン・ラテックス溶液中に浸漬してフィルムが生成した直後、浸漬型を激しく振ると、フィルムが崩壊するが、崩壊した層の下に極めて薄いアルミニウム処理層が認められた。本事実と参考例 1 とを考慮すれば、アルミニウム処理層が表層の極めて薄い層であることが理解できる。

(実施例 6)

富田製薬社製乾燥水酸化アルミニウム・ゲルをボール・ミルで 24 時間分散し、その後、水とメタノールを添加して水酸化アルミニウム 20 g / 1000 g (無水物として計算)、硝酸カルシウム・四水塩 150 g / 1000 g の水、メタノール 1 : 1 懸濁液を調製し、以後、実施例 5 と同様にしてラテックス・フィルムを形成した。強度試験結果を表 1 に示す。

実施例 4 と同様巻き上げたフィルムは、容易に巻き戻すことができた。尚、フィルムの加熱の過程で、水酸化アルミニウムがラテックス・フィルムに吸収されることが観察される。

(比較例 5)

軽質炭酸カルシウム 100 g / 1000 g、ベントナイト 50 g / 1000 g、硝酸カルシウム・四水塩 150 g / 1000 g の水、メタノール 1 : 1 懸濁液を調製し、以後、実施例 5 と同様にして、ラテックス・フィルムを作成した。

巻き上げたラテックス・フィルムは、加熱前でも既に巻き戻すことができなかった。尚、強度試験用サンプルは、打ち粉としてタルクを付けて調製した。

(比較例 6)

ラテックス 100 部に対し、実施例 6 で使用した水酸化アルミニウム 1 部 (無

水物として計算)を添加した以外は、比較例 1 と同様にしてラテックスフィルムを作成した。巻き上げたフィルムは、巻き戻すことができなかった。

【0 0 5 6】

(実施例 7)

アルミナとして 0. 2 % の硝酸アルミニウム及び硝酸カルシウム・四水塩 1 5 0 g / 1 0 0 0 g の水溶液を外部凝固剤兼外部架橋剤として使用してラテックス・フィルムを作成した。その後、Z r O 2 として 1. 5 % の酢酸・ジルコニル水溶液にフィルム外表面を浸漬し、以後実施例 2 と同様にして溶出処理、加硫処理を行った。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。粘着試験後のサンプルは、容易に巻き戻すことができた。

(実施例 8)

Z r O 2 として 0. 2 % の硝酸ジルコニル及び硝酸カルシウム・四水塩 1 5 0 g / 1 0 0 0 g の水溶液を外部凝固剤兼外部架橋剤として使用してラテックス・フィルムを作成した。その後、アルミナとして 2. 5 % のポリ塩化アルミニウムの水溶液にフィルム外表面を浸漬し、以後、実施例 2 と同様にして溶出処理、加硫処理を行った。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。粘着性試験後のサンプルは、容易に巻き戻すことができた。

(実施例 9)

酢酸ジルコニウムの代わりに T i O 2 として 1. 5 % の乳酸チタニウム水溶液を使用した以外は実施例 7 と同様にしてラテックス・フィルムを作成した。フィルムの強度試験結果を表 1 に示す。粘着性試験後のサンプルは、容易に巻き戻すことができた。

【0 0 5 7】

(実施例 1 0)

N B R の代わりに、カルボキシル化 S B R (日本ゼオン社製 S B R 2 5 7 0 X 5) を使用した以外は実施例 4 と同様にしてラテックス・フィルムの粘着性試験を実施した。粘着性試験後のサンプルは容易に巻き戻すことができた。尚、S B R には酸化亜鉛を配合せずに実験を行った。

(実施例 1 1)

NBRの代わりに、以下のカルボキシル化CRラテックスを使用した以外は実施例5と同様にしてラテックス・フィルムを作成した。フィルムの強度試験結果を表1に示す。また、粘着性試験後のサンプルは容易に巻き戻すことができた。

東ソー社製 カルボキシル化CRラテックス

GFL-280 60部

LA-502 40部

(正同化学社製 亜鉛華 5部 配合)

尚、配合ラテックスのpHは8.9、粘度は37.8mPsであった。

(比較例7)

実施例10で使用したカルボキシル化CRラテックスを外部凝固剤として硝酸カルシウムを使用してフィルムを形成した。しかし、形成したフィルムは粘着性が強く、浸漬型から離型することができなかった。本ラテックスは、接着剤としての用途がある。

【表 1】

	フィルムの 厚さ mm	最大荷重の 応力 kgf /cm ²	最大荷重の 歪み %	粘着性試験	備考
実施例 1	0.11	390	680	巻戻し可	
実施例 2	0.12	370	695	巻戻し可	
実施例 3	0.12	370	680	巻戻し可	
実施例 4	0.12	380	690	巻戻し可	
実施例 5	0.13	480	790	巻戻し可	
実施例 6	0.09	450	720	巻戻し可	
実施例 7	0.11	290	700	巻戻し可	
実施例 8	0.10	300	720	巻戻し可	
実施例 9	0.11	310	680	巻戻し可	
実施例 11	0.12	256	1040	巻戻し可	
実施例 12	0.12	340	732	巻戻し可	装着容易
実施例 13	0.11	350	650	巻戻し可	装着極めて 容易
参考例 1	0.09	30	640	巻戻し可	強度不足
比較例 1	0.12	410	690	巻戻し不可	
比較例 2	0.03	測定せず	測定せず	試験せず	フィルム厚 さ不足
比較例 3	0.04	測定せず	測定せず	試験せず	フィルム厚 さ不足
比較例 5	0.08	530	750	巻戻し不可	
比較例 6	0.07	490	760	巻戻し不可	

【0058】

(実施例 12)

実施例 2 から実施例 6 と同様にして、試作用指サック浸漬装置でラテックス・フィルムを形成し、溶出処理後、ロール状ブラシを用いた自動巻き上げ機により口元から巻き上げた指サックを作成し、浸漬型から離型した。巻き上げられた指サックを 70℃、120 分間乾燥し、製品とした。この指サックは、指に容易に装着することが出来た。尚、フィルム強度試験は、巻き上げたフィルムを直ちに巻戻し、70℃、60 分間乾燥し、試験に供した。

(実施例 13)

実施例 12 と同様にして、自動巻き上げ機により巻き上げた指サックを再度口

ール状ブラシを用いた自動巻戻し機で巻戻し、この指サックを90℃、5分間乾燥した。乾燥後、再度自動巻上げ機にかけ、離型後製品とした。本指サックの製造法は、製品の乾燥が容易であり、しかも二度巻き上げ操作をしているために、指サックの指への装着が極めて容易であり、実用性が高いと評価できる。尚、フィルム強度試験は、上記90℃、5分間乾燥したフィルムを試験に供した。

(実施例14)

実施例12及び実施例13と同様に自動巻き上げ機により巻き上げた指サックを作成したが、以下のように製造条件を変更した。即ち、ラテックス液中に成型型を凝固剤の付着した部分より1cm深く浸漬した。更に外部架橋液を凝固剤の付着した部分よりも2mm浅く浸漬した。これらの指サックを巻き戻すと、非粘着性の部分が口巻きとして残っている。巻き戻した指サックは口巻き付のストレー状指サックとなり、巻き戻す前の指サックは、口巻き付き巻き上げ指サックとなった。

【0059】

(実施例15)

(着用耐久性試験)

酸化亜鉛で加硫した非粘着性カルボキシル化ラテックス指サックは、強度試験を行うと、強度は極めて良好であったが、実際に着用すると、数時間で指の関節部分及び指の根元に接する部分の指サックフィルムが裂けてくる場合があることが判った。イオン架橋であるため、着用作業中に伸縮が生じ、次第に架橋点が破断するためと考えられる。共有結合であるイオウ加硫の場合には起こりにくい現象である。

そこで、多少細目の指サック(径16.5mm)を中指と薬指に10本実際に着用し、24時間後に破断する指サックの本数を調べた。結果を表2に示す。酸化亜鉛とアルミン酸塩または水酸化アルミニウムゲルをエマルジョンラテックスに添加して加硫すると、意外にも指サックは破断しない。亜鉛の架橋点が破断すると、アルミニウム・イオンが架橋し、補修するためと推察される。結果を表2に示す。

実施例で使用した化合物は、各々以下の通りである。

水酸化アルミニウム・ゲル
富田製薬社製)

水酸化アルミニウムゲル「トミタ」 (

ポリ水酸化アルミニウム

P a h o # 2 S (浅田化学工業社製)

【表 2】

実施例 No. 1 5.	NaAlO ₂ 添加率 (Al ₂ O ₃ として) (部)	0	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
	24時間着用後破断した指サックの本数	10	5	2	0	0	0
	水酸化アルミニウムゲル添加率 (Al ₂ O ₃ として) (部)	0	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
	24時間着用後破断した指サックの本数			2		0	

【0 0 6 0】

(カルボキシル基封鎖剤の検索)

三価以上の金属化合物外部架橋剤以外のカルボキシル基封鎖剤の検索を以下のように行った。これらの化合物は、一般に低温でのカルボキシル基との反応性が低い。このため、これらの化合物は、浸漬の際、ラテックス膜のZ-軸方向に拡散する傾向が強い。カルボキシル基封鎖剤の拡散の影響を低減し、強度低下を抑制するために、ラテックス濃度を1/2に希釈し、外部凝固剤である硝酸カルシウム濃度を150g/1000gから300g/1000gに増加した。また、以下に述べるように、ラテックス膜の強度発現前の反応温度は、高温の方が強度が良好であるため、溶出段の温度を75℃に変更した。また、いわゆる加硫段の温度の影響を検討するために、加硫温度を90℃と120℃の2水準に設定した。特記しない限り、ラテックス・フィルムの形成条件及び粘着性試験の条件は、以下の通りである。

(ラテックス・フィルムの形成条件)

原料ラテックス：カルボキシル化NBR N i p o l L X - 5 5 1

加硫剤：活性亜鉛華 1. 5 部

アルミン酸ナトリウムまたは水酸化アルミニウム・ゲル 0. 2 5 部 (Al₂O₃ として)

固形分濃度：水で希釈して、22. 5 %に調整 (希釈倍率、2 倍)

凝固剤：硝酸カルシウム・四水塩；300g/1000g

カルボキシル基封鎖剤濃度：0.025%または0.0025%

凝固剤溶液に浸漬型を浸漬。型に付着する凝固液の重量を0.003gに調整する。

浸漬：凝固剤を付着させた浸漬型をラテックス溶液中に浸漬する。5秒間滞留させた後、浸漬型を引き上げる。

加硫後のラテックス・フィルムの厚さは、0.07mm～0.08mmで、重量は、0.3gであった。

前乾燥：50℃、2分

溶出（リーチング）：75℃、3分

乾燥：90℃、1分

カルボキシル基封鎖剤外表面処理：0.025%または0.0025%のカルボキシル基封鎖剤表面処理剤溶液にラテックス膜を浸漬する。表面処理剤溶液の付着量は0.03gであった。

加硫：90℃、または120℃で5分間、ラテックス・フィルムを加硫した。

【0061】

（粘着性試験－2）

上記の条件で作成したラテックス・フィルムを加硫後浸漬型の上で巻き上げ、そのまま型から外す。そのサンプルを90℃の熱風乾燥機で30分加熱する。その後、サンプルを乾燥機から取り出し、冷却後、巻き戻す。容易に巻き戻せるものを○、途中で巻き戻しが困難になるものを△、巻き戻しがかなり困難なものを×とした。また、巻戻しの際、多少問題のあるものを○'とした。

【0062】

（実施例16～18）

エマルジョン・ラテックスに対するアルミン酸ナトリウム添加の有無の影響を確認するために、アルミニウム系化合物（実施例16）、オキサゾリン系化合物（実施例17）及びカルボジイミド系化合物（実施例18）について、カルボキシル基封鎖剤濃度の影響を検討した。尚、アルミニウム系化合物の加硫温度は90℃、オキサゾリン系化合物及びカルボジイミド系化合物の加硫温度は120℃とした。

アルミニウム系化合物の場合には、エマルジョン・ラテックスにアルミン酸ナトリウムを添加しなくてもラテックス製品を非粘着性にする。また、アルミン酸ナトリウムを添加すると、封鎖剤濃度は低減する。

一方、水溶性オキサゾリン系化合物及び水溶性カルボジイミド系化合物の場合には、アルミン酸ナトリウムを添加しないと、カルボキシル基封鎖剤の効果は小さい。しかし、同種の化合物であっても、エマルジョンタイプの化合物は、アルミン酸ナトリウムを添加しなくても、非粘着化効果がある。水溶性化合物の場合には、カルボキシル基封鎖剤がZ-軸方向に拡散し、カルボキシル基封鎖効果が小さいためであると考えられる。一方、アルミン酸ナトリウムを添加していると、カルボキシル基封鎖剤の拡散が抑制され、非粘着化効果が発揮されることが考えられる。結果を表3に示す。尚、実施例で使用した化合物は、各々以下の通りである。

水酸化アルミニウム・ゲル	水酸化アルミニウムゲル「トミタ」(富田製薬社製)
--------------	--------------------------

ポリ水酸化アルミニウム	P a h o # 2 S (浅田化学工業社製)
-------------	--------------------------

オキサゾリン系化合物	エポクロスW (水溶液) (日本触媒社製)
------------	-----------------------

	エポクロスK-2030 (エマルジョン)
--	----------------------

(日本触媒社製)

カルボジイミド系化合物	カルボジライトE-01 (水溶液) (日清紡社製)
-------------	---------------------------

	カルボジライトV-02 (エマルジョン)
--	----------------------

(日清紡社製)

尚、実施例35では、変性ポリアミンポリ尿素樹脂 (Sumirez Resin 712) を使用したが、本樹脂は、ラテックスに添加するとラテックスが凝集する程反応性に富む。かかる化合物の場合には、アルミニウム化合物の場合と同様に、水酸化アルミニウムゲルを添加しない系でも非粘着化効果を有する。また、実施例61のアルキルケテンダイマーはエマルジョンタイプであり、実施例17、実施例18のエマルジョンタイプと同様、アルミン酸ナトリウムを添加しない系でも非粘着化効果を有する。

【表 3】

実施例 NO.		商標	水酸化アルミニウムゲル添加率 (Al ₂ O ₃ として) (部)		薬品濃度				
			↓	加硫温度	1.0%	0.25%	0.025%	0.0025%	0.001%
16	アルミニウム系 化合物	Al (NO ₃) ₃ (水溶液)	0	90℃	○	○	○'	×	
			0.25	90℃		○	○	△	
		Pah _o #2S (ポリ水酸化アルミニウム) (水溶液)	0	90℃		○	○	×	
			0.25	90℃		○	○	△	
17	オキサゾリン系 化合物	エポクロスK2030 (エマルジョン)	0	120℃	○	△			
			0.25	120℃		○	○	○	
		エポクロス W (水溶液)	0	120℃	×	×			
			0.25	120℃		○	○	○	○
18	カルボジイミド系 化合物	カルボジライトE-01 (エマルジョン)	0	120℃	○	○	△		
			0.25	120℃		○	○'	△	
		カルボジライトV-02 (水溶液)	0	120℃	△	×			
			0.25	120℃		○	○	△	
35	変性ポリアミン ポリ尿素系樹脂	Sumirez Resin 712 (水溶液)	0	90℃	○	○	○	×	
			0	120℃	○	○	○	×	
61	アルキルケテン ダイマー	ハーサイズ AK-720H (エマルジョン)	0	90℃	○	○	○		
			0	120℃	○	○	○		
			0.25	90℃			○	○'	
			0.25	120℃			○	○	

【0063】

(実施例19)

次に、カルボキシル基封鎖剤の拡散の影響を検討するために、加硫前の溶出段の温度の影響を検討した。カルボキシル基封鎖剤としては、水溶性オキサゾリン系化合物（商標；エポクロスW、日本触媒社製）を使用し、濃度を0.1%から0

． 0 0 1 % まで変化させ、溶出段温度を 5 0 ℃ から 7 5 ℃ まで変化させた。結果を表 4 に示す。

処理濃度が 0 . 1 % と高い場合には、溶出段温度が低いと強度が低下し、非粘着化効果も低下する傾向にある。アルミン酸ナトリウムを添加した場合でも低温では拡散の影響がでたものと考えられる。

【表 4】

実施例 NO.		濃度		溶出段温度					
				50℃	55℃	60℃	65℃	70℃	75℃
19	オキサソリン系 化合物 エポクロス W	0.1%	粘着性試験	x	○	○	○		○
			強度 (MPa)		27.9	31.8	29.8	30.5	37.7
		0.025%	粘着性試験	x	○	○	○	○	○
			強度 (MPa)						37.3
		0.005%	粘着性試験						
			強度 (MPa)						35.1
		0.001%	粘着性試験	x					○
			強度 (MPa)						35.1

【0 0 6 4】

(実施例 2 0 ～ 2 7)

カルボキシル基の架橋剤とされている以下の化合物について、アルミン酸ナトリウム (A l 2 O 3 として 0 . 2 5 %) を添加した系で処理濃度と加硫温度 (9 0 ℃ 及び 1 2 0 ℃) の及ぼす非粘着化効果について検討した。テスト結果を表 5 に示す。

(実施例 2 0) ポリアミン トリエチレンテトラミン

(実施例 2 1) メラミン樹脂 Sumitex Resin M-3 (住友化学工業製)

(実施例 2 2) メラミン樹脂 Sumirez Resin 613 special (住友化学工業製)

(実施例 2 3) アミノ基含有ウレタン樹脂 スーパーフレックス R-3000 (第一化学工業製)

(実施例 2 4) ブロックダイソシアネート プロミネート XC-915 (武田薬品工業製)

(実施例 2 5) 多官能エポキシ化合物デナコール EX-614B (ナガセ化成工業製)

(実施例 2 6) エポキシクレゾールノボラック樹脂エマルジョンデナコール EM-150 (ナガセ化成工業製)

(実施例 2 7) 二官能エポキシ化合物デナコール EX-313 (ナガセ化成工業製)

【表 5】

実施例 NO.		商標	加硫温度	有機架橋剤濃度			
				0.025%	0.01%	0.005%	0.0025%
20	ポリアミン	トリエチレルテトラミン	90°C	○			
			120°C	△			
21	メラミン樹脂	Sumitex Resin M-3	90°C	○			
			120°C	△			
22	メラミン樹脂	Sumirez Resin 613special	90°C	○		○	
			120°C	○			
23	アミノ基含有 ウレタン樹脂	スーパーフレックス R-3000 (ウレタン)	90°C	○		○	
			120°C	○			
24	ブロック イソシアネート	プロミネート XC-915	90°C	×			
			120°C	×			
25	多官能 エポキシ樹脂	デナコール EX-614B	90°C	△	○	○	
			120°C	○	○		
26	多官能 エポキシ樹脂	デナキャスト EM-150	90°C	○			○
			120°C	○			○
27	多官能 エポキシ樹脂	デナコール EX-313	90°C	○		○	
			120°C	○			

【0065】

(実施例 28～36)

実施例 20 から 27 と同様にして、紙分野で使用される水素結合調節剤について試験をした。紙の耐水化剤、架橋剤、印刷適性向上剤、湿潤紙力増強剤、等として、作業性、安定性を考慮して開発されたものである。結果を表 6 に示す。架橋剤と同様、非粘着化効果を有する。

(実施例 28) グリオキサール

(実施例 29) ポリアミド樹脂 Sumirez Resin 5001 (住友化学工業製)

(実施例 30) ポリアミド樹脂 Sunmide X-13A (三和化学工業製)

(実施例 31) ポリアミドポリ尿素系樹脂 Sumirez Resin 636 (住友化学工業製)

(実施例 32) ポリアミドエポキシ樹脂 Sumirez Resin 675 (住友化学工業製)

(実施例 33) ポリアミンポリ尿素系樹脂 Sumirez Resin 302 (住友化学工業製)

(実施例 34) ポリアミンポリ尿素系樹脂 PA-620 (日本PMC製)

(実施例 35) 変性ポリアミンポリ尿素系樹脂 Sumirez Resin 712 (住友化学工業製)

(実施例 36) ポリアミドポリ尿素グリオキサール縮合反応生成物 Sumirez Resin 5004 (住友化学工業製)

【表 6】

実施例 NO.		商標	加硫温度	反応性有機化合物濃度			
				0.025%	0.01%	0.005%	0.0025%
28	グリオキサール		90°C				
			120°C				
29	ポリアミド樹脂	Sumirez Resin 5001	90°C	○		○	
			120°C	○			
30	ポリアミド樹脂	Sunmide X-13A	90°C	○			
			120°C	○			
31	ポリアミドポリ尿素系樹脂	Sumirez Resin 636	90°C	○			
			120°C	○			
32	ポリアミドエポキシ樹脂	Sumirez Resin 675	90°C	○'			
			120°C	○			
33	ポリアミンポリ尿素系樹脂	Sumirez Resin 302	90°C	○			
			120°C	○			
34	ポリアミンポリ尿素系樹脂	PA-620	90°C	○			
			120°C	○			
35	変性ポリアミンポリ 尿素系樹脂	Sumirez Resin 712	90°C	○		○	○'
			120°C	○			○'
36	ポリアミドポリ尿素グリオ キサール縮合反応生成物	Sumirez Resin 5004	90°C		○'	○	
			120°C				

【0066】

(実施例 37～39)

単官能のカルボキシル基封鎖剤について実施例 2 0 から 3 4 と同様にして試験を行った。結果を表 7 に示す。単官能であって、カルボキシル基を架橋することはできないが、それでも非粘着化効果を有する。カルボキシル基をブロックし、疎水性にすることがラテックス製品の非粘着化に重要であることが判る。

(実施例 3 7) 単官能変性ビスフェノール A 型エポキシエマルジョン デナキャスト EM-1 0 1 (ナガセ化成工業製)

(実施例 3 8) 単官能変性ビスフェノール A 型エポキシエマルジョン デナキャスト EM-1 0 3

(ナガセ化成工業製)

(実施例 3 9) 単官能エポキシ デナコール EX-1 4 5 (ナガセ化成工業製)

【表 7】

実施例 NO.		商標	加硫温度	単官能有機化合物濃度			
				0.025%	0.01%	0.005%	0.0025%
3 7	単官能エポキシ	デナキャスト EM-1 0 1 (エマルジョン)	90℃	○			
			120℃	○			
3 8	単官能エポキシ	デナキャスト EM-1 0 3 (エマルジョン)	90℃	○		○	○'
			120℃	○			○
		溶出段温度 5 0℃	90℃			○	×
			120℃				○
		NaAlO ₂ 添加せず	90℃				×
			120℃	×			×
3 9	単官能エポキシ	デナコール EX-1 4 5	90℃	○			
			120℃	○			

【0 0 6 7】

(実施例 4 0 ～ 5 8)

実施例 2 0 から 3 9 と同様にして、界面活性剤（カチオン性、両性、ノニオン性、アニオン性界面活性剤）について試験を行った。結果を表 8 に示す。

カチオン性界面活性剤

(実施例 4 0) 第 4 級アミン コータミン 8 6 W (花王製)

(実施例 4 1) 第 4 級アミン カチナール MB 5 0 A (東邦化学工業製)

両性界面活性剤

(実施例 4 2) イミダゾリン型ベタイン アンヒトール 2 0 Y B (花王製)

(実施例 4 3) オキサイド型ベタイン ソフタミン L (東邦化学工業製)

(実施例 4 4) アルキルベタイン オバゾリン C A B - 3 0 (東邦化学工業製)

ノニオン性界面活性剤

(実施例 4 5) 第 3 級アルキルアミン エソミン C / 1 2 (ライオン製)

(実施例 4 6) 第三級アルキルアミンアミート 1 0 5 (花王製)

(実施例 4 7) アルカノールアミド アミノーン P K - 0 2 S (花王製)

(実施例 4 8) ポリオキシエチレンラウリルエーテルエマルゲン 1 0 9 P (花王製)

(実施例 4 9) ポリオキシエチレン誘導体エマルゲン A 6 0 (花王製)

アニオン性界面活性剤

(実施例 5 0) β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 デモール N (花王製)

(実施例 5 1) メチルタウリン酸塩 リポタック T E (ライオン製)

(実施例 5 2) ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ジナトリウム ペレックス S S - L (花王製)

【表 8】

実施例 NO.			商標	加硫温度	界面活性剤濃度			
					0.025%	0.01%	0.005%	0.0025%
40	カチオン	第4級アミン	コータミン86W	90°C	○			
				120°C	○			
			NaA102 添加せず	90°C	×			
				120°C	×			
41	カチオン	第4級アミン	カチナール	90°C	○'			○'
				120°C	○			○
			MB-50A NaA102 添加せず	90°C	×			×
				120°C	×			×
42	両性	イミダゾリン型ベタイン	アンヒトール	90°C	○	○'	△	
				120°C	○			
			20YB NaA102 添加せず	90°C	×	×	×	×
				120°C	×			△
43	両性	オキサイド型ベタイン	ソフタミン L	90°C	△			○
				120°C	○			○
			NaA102 添加せず	90°C	×			×
				120°C	×			×
44	両性	アミド型ベタイン	オバゾリン	90°C	○		○	
				120°C	○			
			CAB-30 NaA102 添加せず	90°C	×		×	
				120°C	×			
45	ノニオン	第3級アルキルアミン	エソミン C/12	90°C	○'			○'
				120°C	○			○
			NaA102 添加せず	90°C	×			×
				120°C	×			×
46	ノニオン	第3級アルキルアミン	アミート105	90°C	△			
				120°C	○			
			NaA102 添加せず	90°C	×			
				120°C	×			
47	ノニオン	アルカノールアミド (ラウリルジエタノールアミド)	アミノーン	90°C	○	○	△	
				120°C	○			
			PK-02S NaA102 添加せず	90°C	×	×	×	
				120°C	×			
48	ノニオン	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	エマルゲン109P	90°C	△			
				120°C	○			
			NaA102 添加せず	90°C	×			
				120°C	×			
49	ノニオン	ポリオキシエチレン誘導体	エマルゲンA60	90°C	△			
				120°C	○			
			NaA102 添加せず	90°C	×			
				120°C	×			
50	アニオン	β-ナフタレンスルホン酸 ホルマリン縮合物	デモールN	90°C	○			○'
				120°C	○			○
			NaA102 添加せず	90°C	×			×
				120°C	×			×
51	アニオン	アルキルメチルタウリン酸塩	リボタックTE	90°C	○'			△
				120°C	○			
			NaA102 添加せず	90°C	×			×
				120°C	×			×
52	アニオン	ドデシルジフェニルエーテル スルホン酸ジナトリウム	ベレックスSS-L	90°C	△			
				120°C	○'			
			NaA102 添加せず	90°C	×			
				120°C	×			

【 0 0 6 8 】

(実施例 5 3 ～ 5 8)

実施例 4 0 から 5 2 と同様にして、高分子系誘導体について試験を行った。これらの化合物は、高分子界面活性剤として扱われている場合がある。結果を表 9 に示す。

高分子系誘導体

(実施例 5 3) セルロース誘導体 レオガード KGP (ライオン製)

(実施例 5 4) カチオン化デンプン CATO 308 (日本エヌエスシー製)

(実施例 5 5) カチオン化デンプン Opti Bond 3282 (日本エヌエスシー製)

(実施例 5 6) 塩化ジメチルジアリルアンモニウムアクリルアミド共重合体 ME ポリマー 09W

(東邦化学工業製)

(実施例 5 7) カチオン性ポリウレタン水分散体 F-8570D (第一工業製薬製)

(実施例 5 8) ポリスチレンスルホン酸アンモニウム VERSA-TL YE 915 (日本エヌエスシー製)

【表 9】

実施例 NO.			商標	加硫温度	高分子系誘導体濃度			
					0.025%	0.01%	0.005%	0.0025%
53	カチオン	セルロース誘導体	レオガード KGP	90°C	△			
				120°C	○			
				NaAlO ₂ 添加せず	90°C	x		
				120°C	x			
54	カチオン	カチオン化デンブ	CATO 308	90°C	○			△
				120°C	○			○'
				NaAlO ₂ 添加せず	90°C	x		
				120°C	x			
55	カチオン	カチオン化デンブ	Opti Bond 3282	90°C	○'			
				120°C	○			
				NaAlO ₂ 添加せず	90°C	x		
				120°C	x			
56	カチオン	塩化ジメチルジアリルアンモニウム アクリルアミド共重合体	MEポリマー 09W	90°C	○'			
				120°C	○			
				NaAlO ₂ 添加せず	90°C	x		
				120°C	x			
57	カチオン	カチオン性ポリウレタン水分散体	F-8570D	90°C	○			
				120°C				
				NaAlO ₂ 添加せず	90°C	x		
				120°C				
58	アニオン	ポリスチレンスルホン酸 アンモニウム	VERSA- TLYE915	90°C	△			
				120°C	○			
				NaAlO ₂ 添加せず	90°C	x		
				120°C	x			

【0069】

(実施例59～61)

実施例20から58と同様にして、紙のサイズ剤について試験を行った。結果を表10に示す。

(実施例59) 強化ロジンサイズ剤 サイズパイン E-50 (荒川化学工業製)

(実施例60) エマルジョン型ロジンサイズ剤 サイズパインN-773 (荒川化学工業製)

尚、本サイズ剤は、カルシウム塩で凝集する。そこで、内面処理は上記のサイズパインN-773 (0.0025%) で処理し、外面処理にサイズパインEを使用した。

(実施例61) アルキルケテンダイマー ハーサイズAK-720H (ハリマ化成製)

【表 1 0】

実施例 NO.		商標	加硫温度	サイズ剤濃度	
				0.025%	0.0025%
5 9	強化ロジンサイズ剤	サイズバイン E-5 0	9 0℃	○	
			1 2 0℃	○	
6 0	エマルジョン型 ロジンサイズ剤	サイズバイン N-7 7 3	9 0℃	○	○
			1 2 0℃	○	○
6 1	アルキルケテンダイマー	ハーサイズ AK-7 2 0 H	9 0℃	○	○
			1 2 0℃	○	○

【0 0 7 0】

(実施例 6 2 ~ 7 3)

実施例 2 0 から 6 1 と同様にして、カルボキシル基封鎖剤の試験を行った。但し、カルボキシル基封鎖剤は、エマルジョンラテックスに直接添加してその効果を確認した。従って、ラテックスフィルムを溶出処理（リーチング）後、直ちに加硫してサンプルとした。粘着性試験は、粘着性試験-2 に従った。結果を表 1 1 に示す。

(実施例 6 2) 単官能変性ビスフェノール A 型エポキシエマルジョン デナキャスト EM-1 0 3 (ナガセ化成工業製)

(実施例 6 3) ポリアミド樹脂 Sumirez Resin 5 0 0 1 (住友化学工業製)

(実施例 6 4) ポリアミドポリ尿素系樹脂 Sumirez Resin 7 0 3 (住友化学工業製)

(実施例 6 5) β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 デモール N (花王製)

(実施例 6 6) アルキルメチルタウリン酸塩 リボタック TE (ライオン製)

(実施例 6 7) アルカノールアミド アミノーン PK-0 2 S (花王製)

(実施例 6 8) 強化ロジンサイズ剤 サイズバイン E-5 0 (荒川化学工業製)

(実施例 6 9) エマルジョン型ロジンサイズ剤 サイズバイン N-7 7 3 (荒川化学工業製)

(実施例 7 0) エマルジョン型ロジンサイズ剤 ハーサイズ NES-650 (ハリマ化成製)

(実施例 7 1) アルキルケテンダイマー ハーサイズ AK-720H (ハリマ化成製)

(実施例 7 2) アルケニルコハク酸塩 サイズパイン S-400S (荒川化学工業製)

(実施例 7 3) アルケニル無水コハク酸 コロパール Z-100S (星光化学工業製)

【表 1 1】

実施例 NO.		商標	加硫温度	添加率 (部)	
				2.5	1.0
6 2	単官能エポキシ	デナキャスト EM-103	90℃	○'	×
			120℃	○'	○
6 3	ポリアミド樹脂	Sumirez Resin 5001	90℃	○	○
			120℃	○	○
6 4	ポリアミドポリ尿素系樹脂	Sumirez Resin 703	90℃	○	○'
			120℃	○	○
6 5	β -ナフタレンスルホン酸 ホルマリン縮合物	デモールN	90℃	○	○'
			120℃	○	○
6 6	アルキルメチルタウリン酸塩	リボタックTE	90℃	○	×
			120℃	○	○
6 7	アルカノールアミド (ラウリルジエタノールアミド)	アミノーン PK-02S	90℃	×	△
			120℃	△	○'
6 8	強化ロジンサイズ剤	サイズパイン E-50	90℃	○	×
			120℃	○	○
6 9	エマルジョン型ロジンサイズ剤	サイズパイン N-773	90℃	×	×
			120℃	○	○
7 0	エマルジョン型ロジンサイズ剤	ハーサイズ NES-650	90℃	○'	△
			120℃	○	○
7 1	アルキルケテンダイマー	ハーサイズ AK-720H	90℃	○	○
			120℃	○	○
7 2	アルケニルコハク酸塩	サイズパイン S-400S	90℃	○	○'
			120℃	○	○
7 3	アルケニル無水コハク酸	コロパール Z-100S	90℃	○	○'
			120℃	○	○

【0071】

(実施例 7 4)

実施例 2 および実施例 3 と同様に指サックを作成する際、浸漬型に浸漬・付着後乾燥した内面外部架橋剤よりも 1 c m メタノール性外部凝固液を深く浸漬し、乾燥した。次にラテックスの浸漬をメタノール性外部凝固液よりも少し浅くし、さらに外表面外部架橋液を浸漬型に付着した内面外部架橋剤と同じ深さに浸漬した。これらの指サックを巻上げ、巻き戻すと非粘着性の部分が口巻きとして残っている。この場合浸漬型に直接ラテックスが接触せず、また凝固液によりラテックスの厚さが増していることからラテックス成形フィルムが浸漬型から離型し易く、口巻きが容易である。

(実施例 7 5)

実施例 1 4 および実施例 7 4 と同様に指サックを成形する際、ラテックスを浸漬した後に口巻きを設けた。その上に外表面外部架橋液を浸漬することにより口巻き付の非粘着性指サックが成形できた。この場合、外表面外部架橋液が口巻きより深く浸漬しても口巻きが巻き戻ることがないので外表面外部架橋液の深さを気にしなくてもよい。

(実施例 7 6)

実施例 4 と同様に指サックを成形する際、外部凝固液かつ外部架橋液よりもラテックスを浅く浸漬し、口巻きを設けた。実施例 7 4 同様凝固液によりラテックスの厚さが増していることからラテックス成形フィルムが浸漬型から離型し易く、口巻きが容易である。この場合、口巻きをする際にラテックスが乾燥しすぎていると口巻きが戻ってしまうが、ラテックスが半ばゲルの状態で口巻きをして乾燥すると口巻きが戻らない。

【発明の効果】

本発明によれば、カルボキシル基封鎖剤をカルボキシル化ラテックスに添加するか、カルボキシル化ラテックス製品の片面または両面にカルボキシル基封鎖剤処理層を設けることにより、ノン・パウダーで非粘着性のラテックス製品が得られる。更に、カルボキシル化ラテックスにアルミン酸塩又は水酸化アルミニウム・ゲルを添加すると、ノン・サルファーで耐久性に優れた非粘着性ラテックス製品の製造が可能になる。また、指サックの場合には、製品の非粘着性を利用して、ノンパウダーの機械巻き上げ製品をオン・マシーンで製造することができる

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非粘着性でクリーンなラテックス製品とその製造方法の提供を目的とする。

【解決手段】 カルボキシル化ラテックスにカルボキシル基封鎖剤を添加するか、カルボキシル化ラテックス・フィルムの片面又は両面に、カルボキシル基封鎖剤処理層を設けることにより、非粘着性でクリーンなエマルジョン・ラテックス製品を製造する。また、ラテックスにアルミン酸塩または水酸化アルミニウム・ゲルを添加することにより、耐久性に優れたノン・サルファーのラテックス製品を製造することができる。さらに、口元から巻き上げたノン・パウダーで、クリーンなオン・マシーン自動巻き上げ指サックを提供する。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 1 2 1 7 6 7
受付番号	2 0 0 0 0 5 5 0 2 2 7
書類名	特許願
担当官	鈴木 ふさゑ 1 6 0 8
作成日	平成 1 2 年 5 月 3 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	592003946
【住所又は居所】	千葉県船橋市海神 5 丁目 1 番 1 2 号
【氏名又は名称】	株式会社鈴木ラテックス

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592003946]

1. 変更年月日 1992年 1月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 千葉県船橋市海神5丁目1番12号

氏 名 株式会社鈴木ラテックス